

# VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

**Nro 530**

**SAMASE-projekti**

**POLYKLOORATUT DIBENTSO-p-DIOKSIINIT  
JA DIBENTSOFURAANIT: LÄHTEET,  
KÄYTTÄYTYMINEN, MYRKYLLISYYS,  
HÄVITTÄMINEN JA ANALYTIikka.**

**Kari Holopainen**



# **VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA**

**Nro 530**

**SAMASE-projekti**

**POLYKLOORATUT DIBENTSO-p-DIOKSIINIT  
JA DIBENTSOFURAANIT: LÄHTEET,  
KÄYTTÄYTYMINEN, MYRKYLLISYYS,  
HÄVITTÄMINEN JA ANALYTIikka.**

Kari Holopainen

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

Julkaisua saa vesi- ja ympäristöhallituksen kuntatoimistosta, PL 250, 00100 Helsinki.

ISBN 951-47-8235-6

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen monistamo, Helsinki 1993



Julkaisija  
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä  
31.12.1993

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)  
Kari Holopainen

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

SAMASE-projekti. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka.

SAMASE-projektet. Polyklorerade dibenso-p-dioxiner och dibensofuraner: källor, förekomst, toxicitet, destruktion och analytik.

Julkaisun laji

Selvitys

Toimeksiantaja

SAMASE -projekti

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Selvityksen tarkoituksena on luoda laaja katsaus polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien eli PCDD/F-yhdisteiden päästölähteisiin, käyttäytymiseen, myrkyllisyyteen, hävittämiseen ja analytiikkaan.

Päästöt on jaettu primääri- ja sekundäärilähteisiin. Primäärilähteinä voivat olla esim. kemialliset ja termiset reaktiot ja sekundäärilähteinä ruoka, vesi, maa jne. Päästölähdetarkastelussa on arvioitu mm. Suomen dioksiinipäästöjä. Esityksessä on kuvattu PCDD/F-yhdisteiden käyttäytymistä ja kulkeutumista eri matriiseissa sekä päästölähteiden tunnistamista. Riskin arvioinnin yhteydessä on käsitelty taustapitoisuuksia, ihmisen altistumista ja raja-arvojen määrittämistä. Työssä on esitetty myös saastuneiden alueiden kunnostusmenetelmiä, PCDD/F-yhdisteiden analytiikkaa ja kotimaasta saatavia analyysipalveluja.

Asiasanat (avainsanat)

Dioksiinit, furaanit, PCDD/F-yhdisteet, päästöt, myrkyllisyys, raja-arvot, kunnostus, analyysimenetelmät

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 530

ISBN

951-47-8235-6

ISSN

0783-3288

Kokonaissivumäärä

76

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
PL 250, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
PL 250, 00101 Helsinki

Utgivare  
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum  
31.12 1993

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)  
Kari Holopainen

Publikation (även den finska titeln)

SAMASE-projektet. Polyklorerade dibenso-p-dioxiner och dibensofuraner: källor, förekomst, toxicitet, destruktion och analytik.

SAMASE-projekti. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka.

Typ av publikation  
Utredning

Uppdragsgivare  
SAMASE-projektet

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Referat

Avsikten med utredningen är att ge en bred redovisning av de polyklorerade dibenso-p-dioxinerna och dibensofuranerna eller PCDD/F-föreningar och deras utsläppskällor, förekomst, toxicitet, destruktion och analytik.

Utsläppen är uppdelade i primär- och sekundärkällor. Exempel på primärkällor är kemiska och termiska reaktioner och på sekundärkällor födoämnen, vatten, jord osv. I granskningen av utsläppskällor har bl a Finlands dioxinutsläpp uppskattats. I framställningen ges en bild av PCDD/F-föreningarnas förekomst och utbredning i olika matriser samt hur utsläppskällorna kan identifieras. I samband med riskvärderingen har behandlats bakgrundshalter, människans exponering och bestämning av gränsvärden. I arbetet har också beskrivits metoder för sanering av förorenade markområden, PCDD/F-föreningarnas analytik samt vilka analystjänster som står till buds i hemlandet.

Sakord (nyckelord)

Dioxiner, furaner, PCDD/F-föreningar, utsläpp, toxicitet, gränsvärden, sanering, analysmetoder

Övriga uppgifter

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöstyrelsens duplikatserie nr 530

ISBN

951-47-8235-6

ISSN

0783-3288

Sidantal

76

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad  
offentlig

Distribution

Vatten- och miljöstyrelsen

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen  
PB 250, 00101 Helsingfors

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	9
2	YLEISTÄ .....	9
3	OMINAISUUKSISTA .....	9
4	ESIINTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ .....	10
4.1	Päästölähteet .....	10
4.1.1	Primäärilähteet .....	11
4.2	Päästölähteiden etsiminen ja arvioiminen .....	15
4.3	Muodostumisreaktioista .....	18
4.3.1	Yleistä .....	18
4.3.2	Prekursorit .....	18
4.3.3	De novo –synteetit .....	21
4.4	Kulkeutuminen .....	22
5	SUOMEN DIOKSIINIPÄÄSTÖISTÄ .....	22
5.1	Jätteen poltto .....	22
5.1.1	Yhdyskuntajätteen poltto .....	22
5.1.2	Ongelmajätteen poltto .....	23
5.1.3	Sairaalajätteen poltto .....	23
5.2	Energian tuotanto .....	24
5.3	Öljynjalostusteollisuus .....	25
5.4	Kloorin valmistus ja käyttö .....	26
5.4.1	Kloorialkaliteollisuus .....	26
5.4.2	Etyleen- ja vinyylidikloridin valmistus .....	26
5.4.3	Veden klooraus .....	27
5.5	Metalliteollisuus .....	28
5.6	Selluteollisuus .....	30
5.7	Sahateollisuus .....	33
5.8	Tekstiiliteollisuus .....	34
5.9	Moottoriajoneuvoliikenne .....	35
5.10	Yhdyskuntaliite .....	36
5.11	Muut päästölähteet .....	37
5.12	Yhteenveto .....	38
6	EKOTOKSISUUS JA MYRKYLLISYYS .....	39
6.1	Yleistä .....	39
6.2	Akuutti myrkyllisyys .....	39
6.3	Pitkäaikaistoksisuus .....	39
6.4	Epidemiologiset tutkimukset .....	40
6.5	Toksisuusekvivalentti .....	40
7	DIOKSIINIEN RISKIT .....	42
7.1	Yleistä .....	42
7.2	Ihmisen altistuksesta .....	42

7.3	Kerääntyminen ravintoketjuun . . . . .	43
7.3.1	Kerääntyminen kasveihin . . . . .	43
7.3.2	Kerääntyminen lihaan, maitoon ja kalaan . . . . .	44
7.4	Kerääntyminen ympäristöön . . . . .	45
7.5	Ihmisen altistumisen laajuus 2,3,7,8-TCDD:lle . . . . .	46
7.6	Ihmisen altistuminen PCDD/F-yhdisteille . . . . .	46
7.7	Raja-arvojen asettamisesta ja riskien arvioinnista . . . . .	48
7.7.1	Yleistä . . . . .	48
7.7.2	Raja- ja suositusarvoista . . . . .	49
7.7.3	Ympäristömerkityksen vertaileminen . . . . .	51
7.7.4	PCDD/F-yhdisteiden saanti suomalaisista elintarvikkeista . . . . .	52
8	SAASTUNEIDEN ALUEIDEN KUNNOSTUKSESTA . . . . .	54
8.1	Yleistä . . . . .	54
8.2	Termiset menetelmät . . . . .	54
8.2.1	Rumpu-uunit . . . . .	54
8.2.2	Infrapunapoltto . . . . .	55
8.2.3	Leijukerrosoltto . . . . .	55
8.2.4	Sähköpyrolyysi . . . . .	55
8.2.5	Pyroplasma . . . . .	56
8.2.6	Termodesorptio/UV-fotolyysi . . . . .	56
8.3	Kemialliset menetelmät . . . . .	56
8.3.1	Kaliumpolyetyleeniglykolaatti (KPEG) . . . . .	56
8.3.2	UV-hapetus . . . . .	57
8.3.3	Ylikriittinen hapetus . . . . .	57
8.4	Biologiset menetelmät . . . . .	57
8.5	Eristämismenetelmät . . . . .	58
8.5.1	Stabilointi . . . . .	58
8.5.2	Modifioidut savet . . . . .	58
8.5.3	Vitrifikaatio . . . . .	58
8.5.4	Varastointi kaivoksiin . . . . .	58
9	ANALYTIikka . . . . .	58
9.1	Analyyttisten menetelmien kehittyminen . . . . .	58
9.2	Näytteiden ottaminen ja käsittely . . . . .	59
9.3	Näytteiden preparointi ja puhdistus . . . . .	60
9.3.1	Yleistä . . . . .	60
9.3.2	Homogenisointi ja uutto . . . . .	60
9.3.3	Näytteiden puhdistus . . . . .	60
9.3.4	Eristäminen . . . . .	61
9.4	PCDD/F-yhdisteiden määrittäminen . . . . .	61
9.5	Analyysipalvelut Suomessa . . . . .	64
10	JOHTOPÄÄTÖKSET . . . . .	65
	KIRJALLISUUS . . . . .	66

## KUVAT

Kuva 1.	PCDD:n ja tähän verrattavien yhdisteiden rakenne. . . . .	10
Kuva 2.	"Likainen tusina" eli 12 myrkyllisintä dioksiinia ja furaania. . . . .	10
Kuva 3.	Kolmesta kloorifenolista peroksidaattisella hapetuksella muodostuvien PCDD/F-homologiin profiilit. . . . .	11
Kuva 4.	2,4,5-TCP:n ja tästä edelleen heksaklorofeenin ja 2,4,5-T:n synteetit. . . . .	14
Kuva 5.	Iggesundin sellutehtaan purkualueen sedimenttinäytteiden PCDD/F-pitoisuuksia. . . . .	16
Kuva 6.	Itämeren silakan PCDD/F-pitoisuuksia. . . . .	16
Kuva 7.	Sellu -ja paperiteollisuudelle tyypillinen TCDF-jakauma Iggesundin purkualueella. . . . .	17
Kuva 8.	Tyypilliset TCDF-jakaumat ilmanäytteessä (A), polttolaitoksen savukaasussa (B) ja autojen pakokaasussa (C). . . . .	17
Kuva 9.	Jätteen poltossa ja metallien talteenotossa syntyvät PCDD/F-kongeneeri-profiilit ja pitoisuudet savukaasussa sekä lentotuhkassa. . . . .	18
Kuva 10.	Pentakloorifenolipohjaisten puunsuoja-aineiden ja biologisten näytteiden suhteutettuja PCDD/F-kongeneeriprofiileja. . . . .	18
Kuva 11.	Myrkyllisten PCDD/F-kongeneerien profiileja ja pitoisuuksia jätteenpolttolaitoksen savukaasussa, kunnallisessa puhdistamolietteessä sekä sellu- ja paperituotteissa. . . . .	19
Kuva 12.	Metallurgisissa prosesseissa syntyvien PCDD/F-yhdisteiden kongeneerijakauma ja -pitoisuus. . . . .	29
Kuva 13.	Ky-5:stä ja sahan maaperän eri syvyyksistä analysoituja valikoituja PCDF-kongeneereja. . . . .	34
Kuva 14.	Tekstiiliteollisuuden lietteen ja kuivapesulan tislauksjäännöksen PCDD/F-kongeneerijakaumat. . . . .	35
Kuva 15.	PCDD/F-yhdisteiden kulkeutuminen ihmiseen. . . . .	50

## TAULUKOT

Taulukko 1.	PCDD/F-kongeneerien pitoisuus ja esiintyminen tutkituissa 13 puunsuoja-aineissa. . . . .	13
Taulukko 2.	2,4-D:n, 2,4,5-T:n ja PCP:n PCDD-kontaminantit. . . . .	13
Taulukko 3.	TCDF-yhdisteiden määrät kaupallisissa PCB-valmisteissa. . . . .	13
Taulukko 4.	Ky-5:n kloorifenolikoostumus. . . . .	14
Taulukko 5.	Erityyppisten päästölähteiden eri matriisien PCDD/F-pitoisuuksia. . . . .	20
Taulukko 6.	Erityyppisten päästölähteiden eri matriisien PCDD/F-pitoisuuksia. . . . .	20
Taulukko 7.	Biologisten näytteiden PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g). . . . .	21
Taulukko 8.	Äidinmaidon PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g) eri maissa. . . . .	21
Taulukko 9.	PCDD/F-pitoisuuksia sairaalajätteen polttolaitosten tuhkissa ja savukaasuissa. . . . .	24
Taulukko 10.	PCDD/F-yhdisteiden esiintyminen ja pitoisuus syklisen regeneroinnin efluentissa (kaasunpesulaitteen pesuvesi). . . . .	25
Taulukko 11.	Pesemättömien savukaasujen PCDD/F-pitoisuus jatkuvatoimisessa regeneroinnissa. . . . .	25
Taulukko 12.	Katalyyttisessä reformoinnissa syntyvän jäteveden PCDD/F-pitoisuudet ennen ja jälkeen aktiivihiiliuodatuksen (Shell Kanada/Sarnia). . . . .	26
Taulukko 13.	PCDD/F-pitoisuuksia elektrodi- ja kromaattilietteessä sekä kloorialkali-tehtaan maaperässä. . . . .	27
Taulukko 14.	PCDD/F-pitoisuudet juomavedessä ja juomaveden puhdistuslietteessä. . . . .	28

Taulukko 15. Keskimääräiset PCDD/F-pitoisuudet neljän metallien talteenottolaitoksen savukaasuissa ja lentotuhkissa sekä 1980-luvun alun yhdyskuntajätteen polton savukaasuissa. . . . .	29
Taulukko 16. Sellun, efluentin ja lietteen 2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuus. . . . .	31
Taulukko 17. PCDD/F-pitoisuudet (pg/g) sellutehtaiden sellussa. . . . .	31
Taulukko 18. PCDD/F-pitoisuudet efluenteissa (pg/g) ja painovärinpoistolietteessä (pg/g). . . . .	32
Taulukko 19. Yhdyskunta- ja biolietteen keskimääräisiä PCDD/F-pitoisuuksia. . . . .	32
Taulukko 20. Biolietteen poltossa syntyvän lentotuhkan PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g). . . . .	33
Taulukko 21. CP- ja PCDD/F-pitoisuuksia sahan maaperässä ( $\mu\text{g/kg}$ ). . . . .	34
Taulukko 22. Ajoneuvojen PCDD/F-päästöjä dynamometri- ja tunnelikokeissa. . . . .	36
Taulukko 23. Eri maiden puhdistamolietteiden PCDD/F-pitoisuuksia (ng/kg). . . . .	37
Taulukko 24. PVC-palon jälkeiset PCDD/F-pitoisuudet lumessa ( $\text{ng/m}^3$ ). . . . .	38
Taulukko 25. Ekvivalenttimuunnoskertoimet International-, Nordic- ja Eadon-83-muunnosjärjestelmässä. . . . .	41
Taulukko 26. PCDD/F-pitoisuuksia (fg I-TEQ/ $\text{m}^3$ ) kaupunki-ilmassa. . . . .	43
Taulukko 27. 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (ng/kg) maaperässä. . . . .	43
Taulukko 28. 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (pg/kg) maidossa. . . . .	43
Taulukko 29. 2,3,7,8-TCDD:n arvioitu pitoisuus (pg/kg) kasveissa. . . . .	44
Taulukko 30. Arvioitu liha- ja maitokarjan päivittäinen 2,3,7,8-TCDD-saanti (pg/pv). . . . .	45
Taulukko 31. Arvioituja ja määritettyjä 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (ng/kg) eri matriiseissa. . . . .	45
Taulukko 32. Tavallisen väestön arvioitu keskimääräinen päivittäinen 2,3,7,8-TCDD-saanti Yhdysvalloissa. . . . .	46
Taulukko 33. Ihmisen altistuminen PCDD/F-yhdisteille eri maissa (pg/pv I-TEQ). . . . .	47
Taulukko 34. Päivittäinen PCDD/F-saanti (pg TEQ/pv) maksimaalisesti altistutetulle modernin MSW-laitoksen lähellä asuvalle ihmiselle. . . . .	47
Taulukko 35. 2,3,7,8-TCDD:n saanti kaloista verrattuna taustasta saatavaan kokonaissaantiin. . . . .	47
Taulukko 36. 2,3,7,8-TCDD:n pitoisuus vedessä ja siihen liittyvä riski. . . . .	48
Taulukko 37. PCDD/F-vaikutustason määrittäminen herkimmillä lajeilla. . . . .	49
Taulukko 38. Suhteellisia ihmisen (Rh) ja kalan (Rf) äkillisen kuoleman riskejä valkaisuliemen neljälle yhdisteryhmälle valkaistua sellutonnin kohti. . . . .	51
Taulukko 39. Suhteellisia ympäristöriskejä valkaisuliemen kolmelle yhdisteryhmälle valkaistua sellutonnin kohti. . . . .	52
Taulukko 40. Maitonäytteiden PCDD/F-pitoisuuksien (pg/l) vertailu eri maiden kesken. . . . .	53
Taulukko 41. Suomalaisten muna-, nauta-, sika-, silakka- ja kirjolohinäytteiden PCDD/F-pitoisuudet. . . . .	53
Taulukko 42. PCDD/F-yhdisteiden eluoitumislämpötilat tyypillisillä HRGC-kolonneilla. . . . .	62
Taulukko 43. PCDD/F-yhdisteiden isomeerien lukumäärä, molekyylikaava, moolimassa sekä molekyyli-ionin m/e-arvot ja suhteellinen esiintyminen. . . . .	63
Taulukko 44. PCDD/F-kongeneerien EI-massaspektri. . . . .	63

# 1 JOHDANTO

Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien päästölähteiden tunnistaminen ja päästöjen vähentäminen on tällä hetkellä hyvin tärkeää, koska eräät näistä PCDD/F-yhdisteistä ovat erittäin myrkyllisiä ja pysyviä ja lisäksi ympäristöstä saamamme PCDD/F-määrä on ollut jatkuvassa kasvussa. Monissa Euroopan maissa sekä Yhdysvalloissa ja Kanadassa on parhaillaan menossa tähän liittyviä ympäristöohjelmia.

Tässä kirjallisuusselvityksessä on tutkittu laajasti PCDD/F-yhdisteiden lähteitä, käyttäytymistä, myrkyllisyyttä, analytiikkaa ja hävittämistä. Selvitys on suunnattu alan asiantuntijoille. Kappaleissa 'yleistä' ja 'yhteenveto' on kiteytetty aikaisemmin tai myöhemmin esitetty asia.

Työssä käsitellään PCDD/F-yhdisteiden syntymekanismeja ja päästölähteitä. PCB- ja kloorifenoliyhdisteitä on tarkasteltu erikseen. Päästölähteiden merkittävyyttä on pyritty arvioimaan toksisuusekvivalentteina (TEQ). TEQ-käsite on esitetty myöhemmin toksisuustarkastelun yhteydessä kappaleessa 6.5. Riskin arvioinnin yhteydessä on käsitelty mm. ihmisen altistumista ja raja-arvojen asettamista. Saastuneiden alueiden kunnostusta käsittelevässä kappaleessa on esitetty testattuja ja siten toimivia menetelmiä. Lopussa olevan analytiikkajakson perusteella voidaan arvioida aikaisempien tulosten luotettavuutta. Kappaleessa on käsitelty myös näytteenottoa ja analyysipalvelujen saatavuutta.

## 2 YLEISTÄ

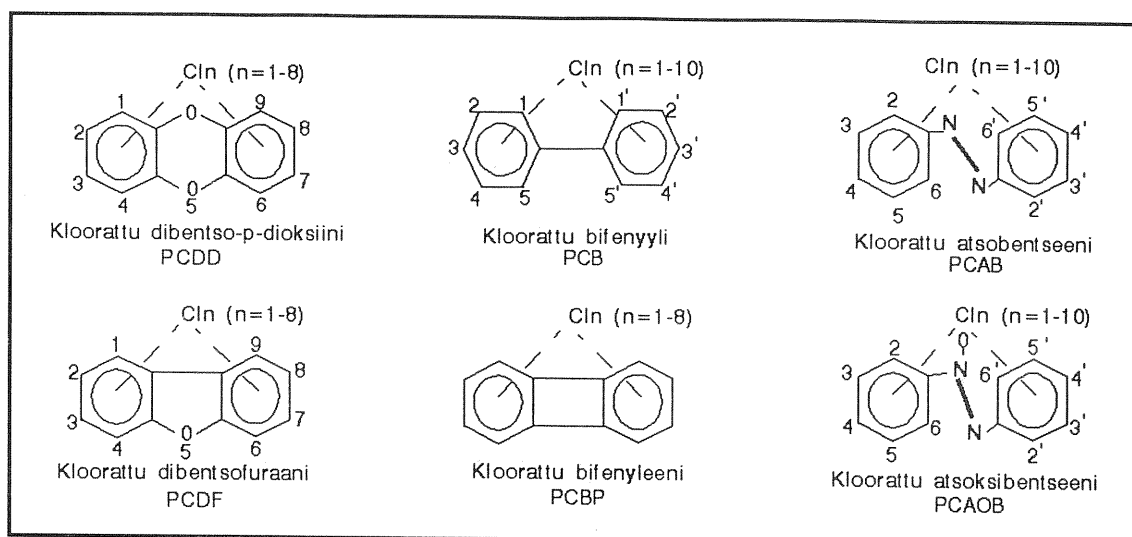
Polyhalogenoidut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit ovat trisyklisiä aromaattisia halogeenieettereitä, joista tutkituimpia ovat klooratut yhdisteet. Dioksiineista puhuttaessa tarkoitetaan usein polykloorattuja dibentsodioksiineja (PCDD) ja dibentsofuraaneja (PCDF) ja toisaalta dioksiinin kaltaisiksi ominaisuuksiensa vuoksi liitetään klooratut bifenyylit (PCB) ja bifenyleenit (PCBP) sekä atso- (PCAB) ja atsoksibentseenit (PCAOB) (kuva 1).<sup>1</sup>

Polyklooridibentso-p-dioksiini- ja -furaaniyhdisteitä on yhteensä 217, joista PCDD-kongeneereja on 75 ja PCDF-kongeneereja 135.<sup>2</sup> Eniten tutkittuna ja parhaiten tunnettuna dioksiinina voidaan pitää 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiinia (2,3,7,8-TCDD).

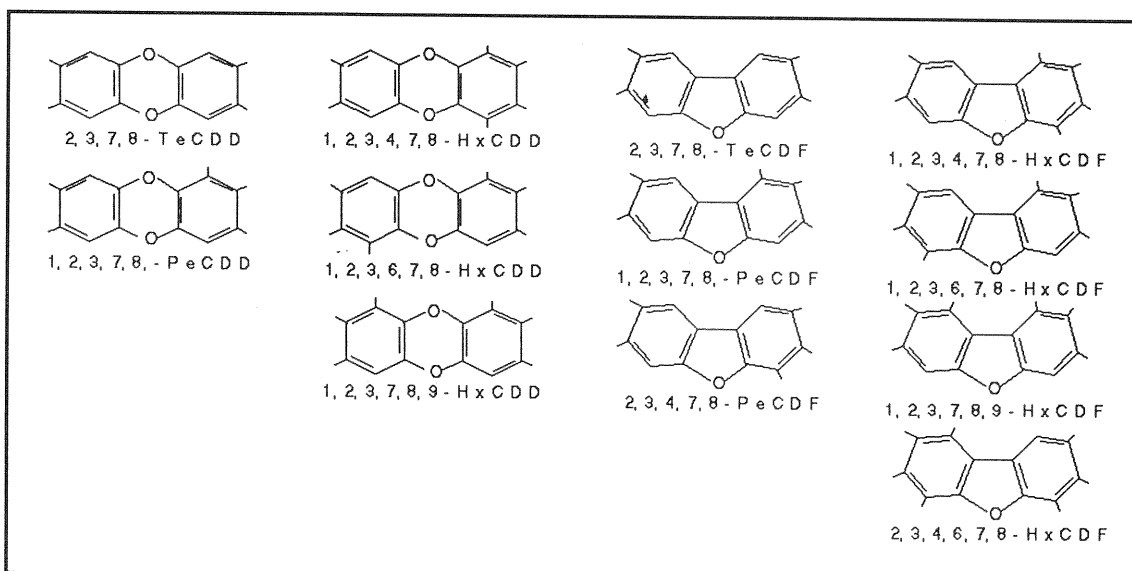
## 3 OMINAISUUKSISTA

Dioksiinit ja furaanit ovat erittäin lipofiilisiä ja siten veteen hyvin niukkaliukoisia sekä inerttejä ja heikosti hajoavia. Tämän vuoksi niillä on taipumuksena rikastua ravintoketjussa korkeimpien eläinten rasvakudokseen. Ne ovat termisesti stabiileja 800 °C lämpötilaan asti.<sup>2</sup> Ne hajoavat luonnossa erittäin hitaasti ja olosuhteista sekä yhdisteistä riippuen puoliintumisajat voivat vaihdella vuorokaudesta kymmeneen vuosiin. Hajoamismekanismista tärkein perustuu UV-säteilyn dioksiinille aiheuttamaan dehalogenoitumiseen.

Dioksiinit ja furaanit ovat tulleet tunnetuiksi erityisesti muutamien "supertoksisten" isomeerien vuoksi. Näissä klooriatomit sijaitsevat hiiliatomeissa 2, 3, 7 ja 8 (kuva 2).<sup>3</sup> 2,3,7,8-TCDD on voimakkain ihmisen aikaansaama myrkky, jonka LD<sub>50</sub>-arvo voi vaihdella eläinlajista, rodusta ja sukupuolesta riippuen yli tuhatkertaisesti. Alimmillaan sen arvo on 0,6 µg/kg (koirasmarsu) suun kautta annettuna.<sup>4</sup>



Kuva 1. PCDD:n ja tähän verrattavien yhdisteiden rakenne.<sup>1</sup>



Kuva 2. "Likainen tusina" eli 12 myrkyllisintä dioksiinia ja furaania.<sup>3</sup>

## 4 ESIINTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ

### 4.1 Päästölähteet

Pääasialliset PCDD/F-lähteet ovat kemialliset, termiset, fotokemialliset ja entsyymaattiset reaktiot.<sup>5</sup> Abioottisten sekundääristen lähteiden avulla (kongeneerijakauma) voidaan polttamista pitää primäärisenä päälähteenä. Sekundäärinen saastuminen dioksiineista ja furaaneista aiheuttaa myös paljon vahinkoa. Kontaminaatio aiheutuu yleensä useammasta kuin yhdestä päästölähteestä.<sup>6</sup> Yhdyskuntajätettä voidaan pitää uusien tietojen perusteella sekä primäärisenä että sekundäärisenä lähteenä.<sup>5</sup>



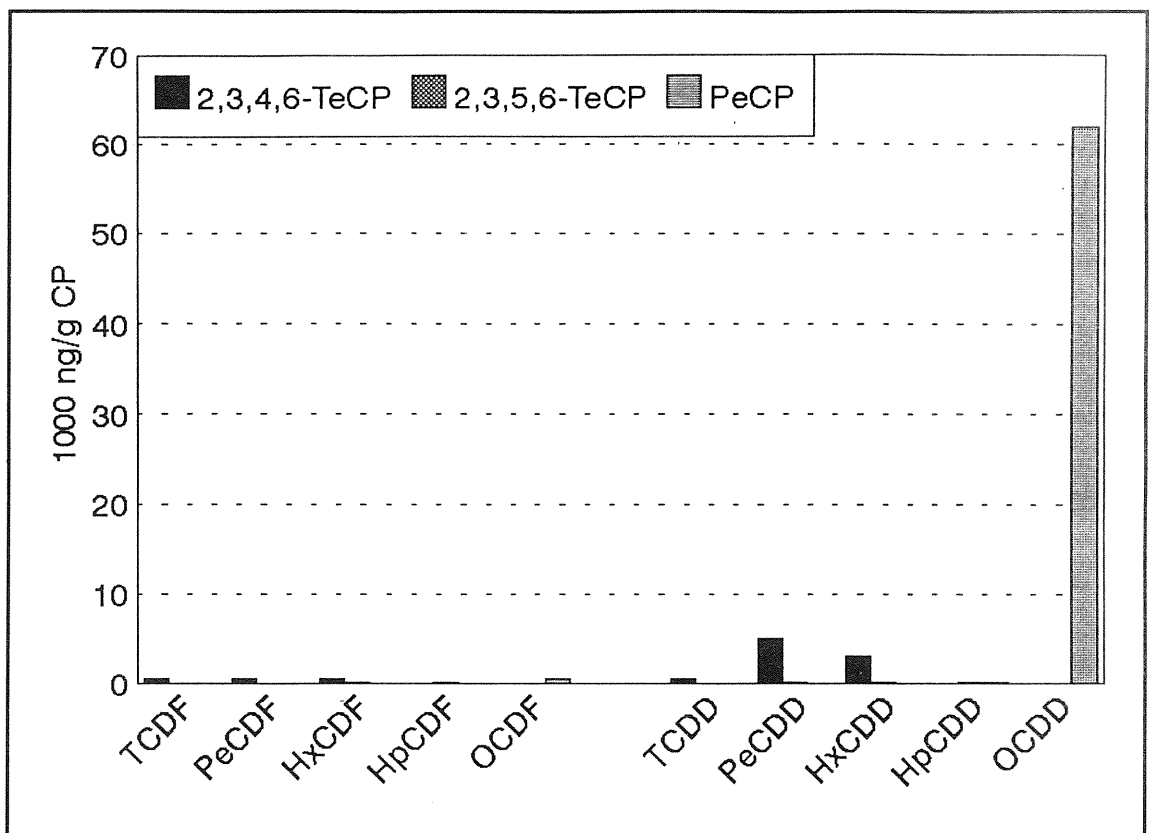
#### 4.1.1 Primäärilähteet

Pestisidien ja teknisten tuotteiden kuten kloorifenolien, PCB:n ja kloorifenoksiherbisidien on todettu kontaminoituvan PCDD/F-yhdisteillä kemiallisissa valmistusreaktioissaan.<sup>5, 7-8</sup> Niiden valmistus ja käyttö on nykyisin kiellettyä monissa maissa, mutta niitä käytettiin laajasti 1960- ja 1970-luvulla. Muita tärkeitä PCDD/F-yhdisteiden lähteitä ovat esimerkiksi kloorikaasun valmistaminen grafiittielektrodien avulla ja, varsinkin aikaisemmin, sellun kloorivalkaisu.

Monenlaiset termiset prosessit tuottavat PCDD/F-yhdisteitä sivutuotteina. Reaktiomekanismeja ei vielä aivan tarkkaan tunneta ja yleensä yhdisteitä voi syntyä klooria sisältävästä orgaanisesta tai epäorgaanisesta materiaalista. Tärkeimpinä voidaan pitää kaatopaikkapaloja, jätteiden polttoa, metalliteollisuutta ja liikennettä.

Fotokemiallisissa reaktioissa voi PCDD/F-yhdisteitä muodostua ja hajota. Reaktioilla on merkitystä erityisesti ilmakehään tapahtuvien päästöjen kaukokulkeutumisen vuoksi. Tutkituimmassa reaktiossa oktaklooratuista kongeneereista syntyy dekloorautumisessa myrkyllisempiä hepta-, heksa- ja tetrakloorattuja kongeneereja.<sup>8</sup> Muita tutkittuja fotokemiallisia reaktioita ovat mm. o-fenoksifenolien syklinisaatio ja kloorifenolien dimerisaatio.

PCDD/F-yhdisteitä voi syntyä biokemiallisesti kloorifenoleista.<sup>9</sup> Kloorifenolien kloorisubstituutio vaikuttaa oleellisesti entsyymaattisen reaktion reaktiotuotteiden laatuun ja määrään (kuva 3). Rappen mukaan näitä reaktioita tapahtuu yhdyskuntaliitteessä, joten sitä voidaan myös pitää primäärilähteenä.<sup>5</sup>



Kuva 3. Kolmesta kloorifenolista peroksidaattisella hapetuksella muodostuvien PCDD/F-homologien profiilit.<sup>9</sup>

PCDD/F-yhdisteitä syntyy ensisijaisesti<sup>5-8, 10-11</sup>:

A) kloorikemian tuotantoprosesseissa

- 2,4,5-trikloorifenolin valmistus
- pentakloorifenolin tuotanto
- fenolin klooraus
- paperimassan kloorivalkaisu
- veden klooraus
- kloorialkaliteollisuus
- etyleeni- ja vinyylikloridin valmistus (EDC ja VCM)
- kloorianiliinin ja metallikloridien valmistus
- Friedel-Crafts -synteetit  $\text{FeCl}_3$ :lla ja  $\text{AlCl}_3$ :lla

B) termisissä prosesseissa

- energiatuotanto
- yhdyskuntajätteen poltto
- ongelmajätteen poltto
- sairaalajätteen poltto
- pakkausmateriaalin poltto (PVC)
- metallien talteenotto
- kaapelien juotto
- romun käyttö terästuotannossa
- liikenne
- tulipalot; PVC:n ja PCB:n pyrolyysi

Kloorattuja dioksiineja ja furaaneja syntyy siis palamisprosesseissa sekä klooria ja klooriyhdisteitä käyttävissä teollisuusprosesseissa. Niitä on myös epäpuhtauksina kloorikemikaaleissa, kuten pentakloorifenolissa, Ky-5:ssä, 2,4,5-T:ssä, 2,4-D:ssä, heksaklorofeenissa ja PCB:ssä (taulukot 1-3).

Lisäksi PCDD- ja PCDF-yhdisteitä syntyy luonnossa mm. metsäpaloissa ja tulivuoren-purkauksissa.<sup>13-14</sup> Amerikkalaisten ja eurooppalaisten isojen järvien sedimenttitutkimuk-sissa on löydetty pieniä määriä näitä yhdisteitä vanhimmista näytteistä 1870-luvulta lähtien. Yhdisteiden määrän on todettu nousevan nopeasti 1930-luvulta lähtien ja korreloivan melko hyvin PAC-yhdisteiden ja PVC:n valmistuksen kanssa.<sup>15</sup>

#### 4.1.1.1 Kloorifenolit

Kloorifenoleja käytetään mm. puunsuoja-aineina (tri-, tetra- ja pentakloorifenolit), tekstiilikyllästysaineina (pentakloorifenolit) sekä herbisidien valmistukseen (mm. 2,4-D ja 2,4,5-T). Kloorifenoleista muodostuu poltettaessa PCDD/F-yhdisteitä ja erityisesti 500-800 °C:ssa. Kloorifenoleja syntyy myös sellun kloorivalkaisussa ja humuspitoista vettä kloorattaessa.

2,3,7,8-TCDD on tullut tunnetuksi 2,4,5-trikloorifenolia valmistavissa tehtaissa tapahtu-neista useista onnettomuuksista (mm. 1976 Seveso Italia). 2,3,7,8-TCDD:tä on syntynyt herbisidi 2,4,5-T:n ja desinfiointiaine heksaklorofeenin tuotannon yhteisen välituotteen, 2,4,5-trikloorifenolin, synteetin ylikuumenemisessa tai 2,4,5-trikloorifenolijohdosten poltossa (kuva 4). 2,4,5-TCP:n synteesi on erittäin kriittinen lämpötilan suhteen ja se tuottaa aina sivutuotteena 2,3,7,8-TCDD:tä, joka fraktiotislataan. Tislausjätteen epäasial-lisen käsittelyn aiheuttamia ympäristöonnettomuuksia ovat mm. Love Canalin ja Missourin raviradan tapaukset. Suomessa ei ole valmistettu 2,4,5-trikloorifenolia. Ky-

Taulukko 1. PCDD/F-kongeneerien pitoisuus ja esiintyminen tutkituissa 13 puunsuoja-aineessa.<sup>12</sup>

Kongeneeri	Esiintyminen n	Pitoisuus (µg/g)		
		min.	max.	keskiarvo
2,3,7,8-TCDD	1	–	–	0,2
Σ TCDD	4	0,2	6,7	4,2
Σ PeCDD	5	2	38	20
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6	0,3	644	290
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3	4	250	86
Σ HxCDD	8	2	1310	490
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	13	1,5	44455	8260
Σ HpCDD	13	1,5	59300	13100
OCDD	13	5,3	121214	28248
Σ TCDF	3	1	12	6
Σ PeCDF	8	0,5	45	7
1,2,3,4,7,8-HxCDF ja 1,2,3,4,7,9-HxCDF	5	0,3	23	17
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1	–	–	1,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4	6	51	20
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1	–	–	1,2
Σ HxCDF	10	0,3	2532	673
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12	1	3031	940
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7	0,3	343	165
Σ HpCDF	13	1,6	18780	5267
OCDF	13	2,0	33085	8690

Taulukko 2. 2,4-D:n, 2,4,5-T:n ja PCP:n PCDD-kontaminantit.<sup>11</sup>

Tuote	PCDD-kontaminantti
2,4-D (2,4-dikloorifenoksietikkahappo)	2,3,7,8-TCDD
2,4,5-T (2,4,5-trikloorifenoksietikkahappo)	DiCDD, TriCDD, 1,3,6,8-TCDD, 1,3,6,9-TCDD
PCP (pentakloorifenoli)	HxCDD, HpCDD, OCDD

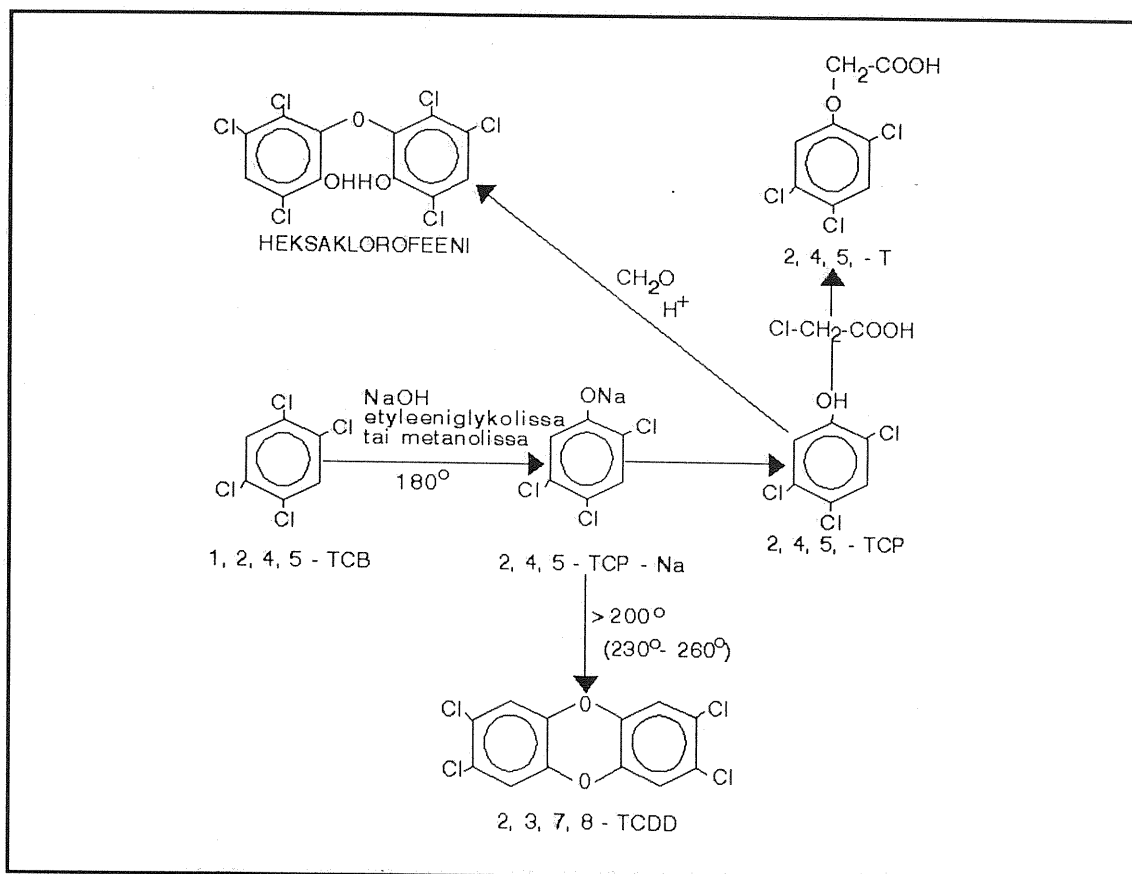
Taulukko 3. TCDF-yhdisteiden määrät kaupallisissa PCB-valmisteissa.<sup>1</sup>

PCB	2378-TCDF (mg/kg)	Σ TCDF (mg/kg)	PCB	2378-TCDF (mg/kg)	Σ TCDF (mg/kg)
Arochlor 1221	0,10	0,98	Clophen A 30	0,90	7,8
Arochlor 1232	0,16	2,9	Clophen A 50	4,6	28
Arochlor 1242	0,33	3,6	Clophen A 60	3,7	20
Arochlor 1242 U*	0,20	3,5			
Arochlor 1268	0,21	0,98			

\* Ollut kondensaattorikäytössä

5:n sisältämästä 2,4,6-trikloorifenolista ei muodostu supermyrkyllisiä dioksiineja ja furaaneja.<sup>1</sup> Suomessa kloorifenoleja on valmistettu suoraan fenoleja klooraamalla eikä vaarallisemmalla klooribentseenin alkaalihydrolyysillä. Puunsuojakemikaalien pääkomponentista (taulukko 4), 2,3,4,6-tetrakloorifenolista, voi muodostua kuumentumisen seurauksena myrkyllisiä 1,2,3,6,7,8-HxCDD/F-isomeereja.<sup>16</sup>

2,4,5-T:n yleisin käyttötarkoitus on ollut vesakontorjunta ja sitä käytettiin suuria määriä 1960-luvulla Vietnamin sodassa Agent Orange -nimikkeellä (2,4-T:n ja 2,4,5-T:n esteriseos) viidakkometsän tuhoamiseen. Vanhemmat valmisteet sisälsivät huomattavia



Kuva 4. 2,4,5-TCP:n ja tästä edelleen heksaklorofeenin ja 2,4,5-T:n synteesit.<sup>1</sup>

Taulukko 4. Ky-5:n kloorifenolikoostumus.<sup>16</sup>

Kloorifenoli	Osuus, %	Kloorifenoli	Osuus, %
2,4-DCP	1-2	2,4,6-TCP	5-15
2,3,4-TCP	<1	2,3,4,6-TeCP	78-93
2,4,5-TCP	<1	PCP	5-10
Muut	<0,01		

määriä 2,3,7,8-TCDD:tä (1-100 ppm).<sup>17</sup> Suomessa sitä on myyty vuosina 1950-1980 nimikkeellä "vesakontuho 500", josta on mitattu 2,3,7,8-TCDD:tä 0,7 ppm ja myyntitilastojen perusteella sitä on levinnyt luontoon muutamia kiloja.<sup>1</sup> Kloorifenolipäästöt olivat Suomessa vuonna 1979 sellu- ja paperiteollisuudesta 30 tonnia, torjunta-aineiden käytöstä 10 tonnia (fenoksihappotorjunta-aineet MCPA ja 2,4-D) ja vedenpuhdistamoilta kolme tonnia.<sup>3</sup>

#### 4.1.1.2 PCB

PCB-yhdisteitä on valmistettu teollisesti vuodesta 1929.<sup>3</sup> Polykloorattuja bifenyylejä on käytetty kondensaattoreissa sähköneristäjinä ja muuntajissa lämmönsiirtonesteinä. Lisäaineina niitä on liimoissa, maaleissa ja muoveissa. Niitä on käytetty myös paperipinnoitteissa, voiteluaineissa ja hyönteismyrkkujen kantaja-aineina. Monipuolisen käytön ja pysyvyytensä seurauksena PCB-yhdisteitä on kaikkialla.

PCB:n eräiden komponenttien ja pyrolyysituotteiden "supermyrkyllisyys" on havaittu myrkytysonnettomuuksissa. Kananpoikaturvotusepidemian jälkeen vuonna 1957 USA:ssa tunnistettiin eräät PCDD/F-kongeneerit oireiden aiheuttajiksi ja todettiin, että niitä syntyy kuumentuneesta PCB:stä.<sup>18-20</sup> Japanin riisiöljykatastrofissa vuonna 1968 havaittiin

PCB:n pyrolyysissä voimakas furaanien muodostuminen ja 2,3,7,8-TCDF:n esitettiin aiheuttaneen 1200 ihmiselle klooriaknen.<sup>18</sup>

Kondensaattoreissa käytetyn PCB:n klooripitoisuus on ollut tavallisesti 42 % ja muuntajien öljyissä 54 %.<sup>21-22</sup> PCB-valmisteissa esiintyy epäpuhtauksina PCDD/F-yhdisteitä ja mm. Suomessa käytetyistä kaupallisista valmisteista, Arochlor ja Clophen, on löydetty ppm-määriä TCDF-yhdisteitä (taulukko 3). Tulipalolämpötiloissa PCB:stä muodostuu PCDF-yhdisteitä. PCB:n pääpyrolyysituotteet ovat furaaneja, joista "supertoksisten" osuus on pieni,<sup>1</sup> mutta optimiolosuhteissa PCDF-yhdisteiden muodostumismäärä voi olla jopa 10 %.<sup>11</sup> Muuntajaöljyistä, jotka ovat PCB:n ja klooribentseenin seoksia, voi kuumentuessa syntyä PCDD-yhdisteitä. PCB-muuntajien ja -voimakondensaattoreiden pyrolyysituotteita ovat PCDD/F-yhdisteiden lisäksi polyklooratut bifenyyliä (PCBP), naftaleenit (PCN), antraseenit (PCA), fenantreenit (PCPh) ja pyreenit (PCPy).<sup>18</sup> Lisäksi Paasivirran mittauksissa Kaukopään voimakondensaattoripalossa havaittiin kloori-fenoliyhdisteitä, PCP, PCB(OH), PCB(OH)<sub>2</sub>, PCBz(OH)<sub>2</sub> ja PCDF(OH), 160-kertainen määrä lievästi myrkyllisiin PCDF-kongeneereihin verrattuna (1–3 klooriatomia).

Suomessa PCB:n käyttö, valmistus ja maahantuonti kiellettiin 1989. Sitä on käytetty Suomessa noin 2000 tonnia.<sup>3</sup> PCB:tä sisältävistä käytössä olevista kondensaattoreista on luovuttava vuoteen 1994 mennessä. PCB:n käyttö avoimissa järjestelmissä lopetettiin 1970-luvun alussa.

#### 4.1.1.3 Sekundäärilähteet

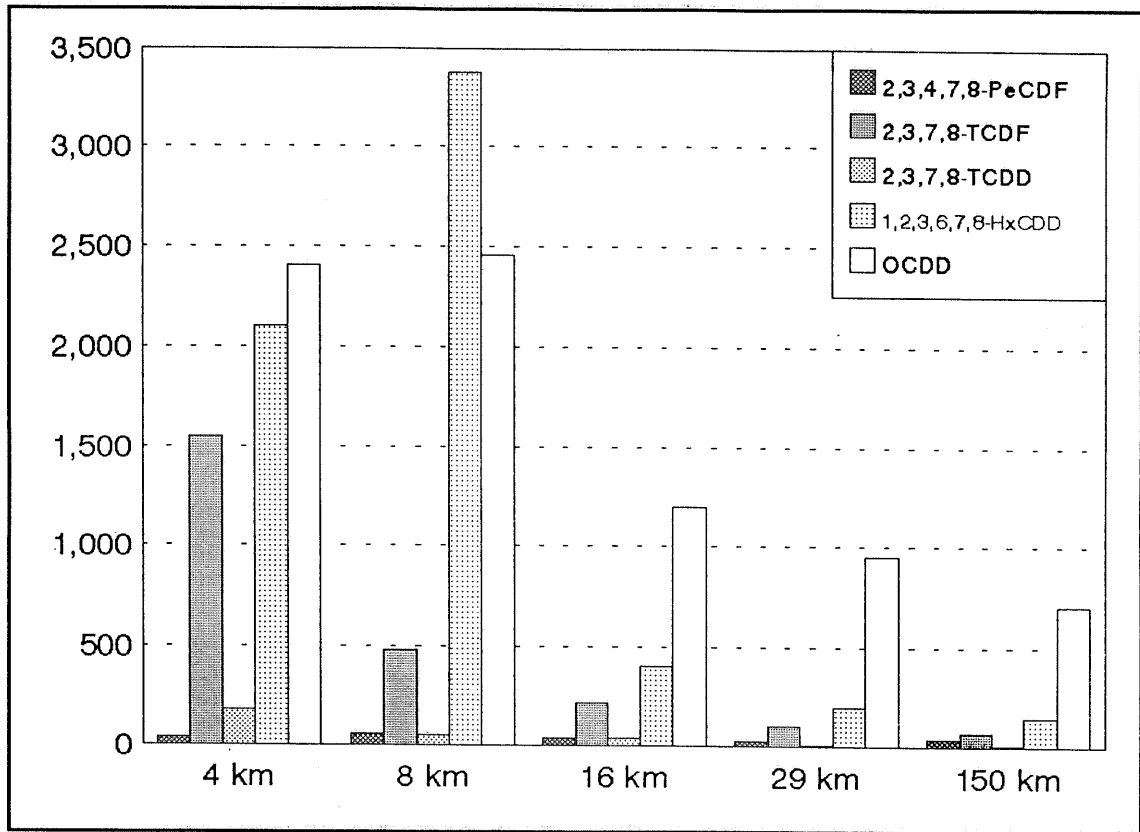
Ihmisen altistuminen tapahtuu toissijaisten lähteiden kuten ruoan, veden, hengityksen ja ihon kautta. Muita sekundäärilähteitä ovat elottomat varastot kuten maa ja sedimentti. Pieniä taustapitoisuuksia on löydetty maa-, sedimentti-, ilma-, vesi- ja luminäytteistä. Kongeneeriprofiilit muistuttavat yleensä palamisjakaumia, joten maailmanlaajuinen kontaminaatio johtuu pääasiassa palamisprosesseissa syntyvistä PCDD/F-yhdisteistä. Ruotsalaisen dioksiiniselvityksen yhteydessä (Dioxin 91) otettiin ilmanäytteitä Gotlanin. PCDD/F-yhdisteiden määrät ja profiilit olivat riippuvaisia tuulen suunnasta ja suurimmat päästöt tulivat tuulen puhaltaessa koillisesta ja etelästä.<sup>5</sup>

Sedimenttitutkimukset antavat arvokasta tietoa kontaminaation alueellisesta vaihtelusta l. laajuudesta ja historiasta. Esimerkiksi Iggesundin 280 000 tonnia/a kraftmassaa tuottavan sellutehtaan vaikutukset ovat vielä nähtävissä kaukana tehtaasta (kuva 5).

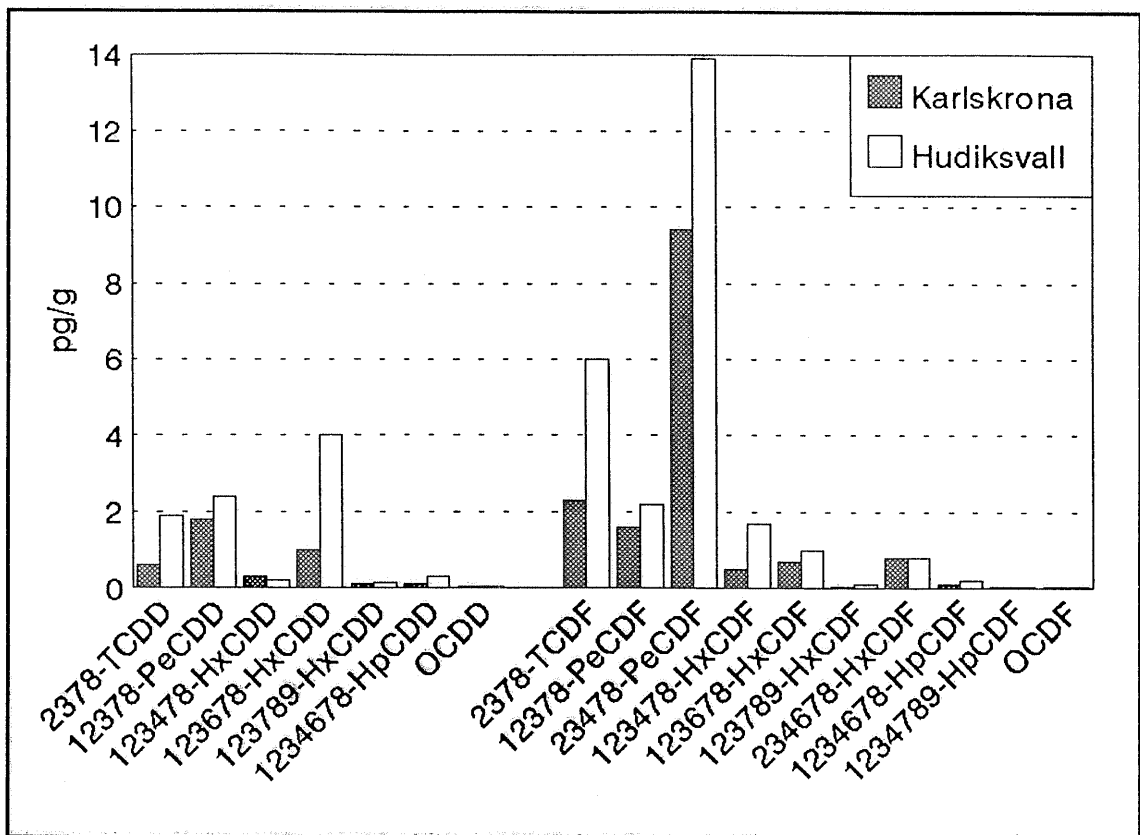
Tetrakloorattujen myrkyllisimpien kongeneerien pitoisuus vähenee välimatkan kasvaessa, mutta heksa- ja oktaklooratun dioksiinikongeneerin määrä sedimentissä on maksimissaan 8 km tehtaasta. Sedimenttitutkimusten avulla näiden kahden viimeksi mainitun kongeneerin havainnot pystytään yhdistämään paperiteollisuudessa aikaisemmin käytettyyn pentaklooripohjaiseen limanestoaineeseen. Korrelaatiota etäisyyden ja toksisen 2,3,4,7,8-PeCDF:n pitoisuuden välillä ei havaittu. Havainnon tekee mielenkiintoiseksi se, että tämä kongeneeri on Itämeren silakan pääkongeneeri (kuva 6). Hyvinkin vanhoista sedimentinäytteistä, jopa 400 vuotta vanhoista, on lisäksi löydetty mm. 2,3,7,8-kloorisubstituutuneita kongeneereja.<sup>5</sup>

## 4.2 Päästölähteiden etsiminen ja arvioiminen

Päästölähteitä etsittäessä käytetään usein apuna eri päästölähteiden "tunnettuja" kongeneeriprofiileja. Esimerkiksi sellutehtaan valkaisu-jakauma hallitsee taustaprofiilia vielä

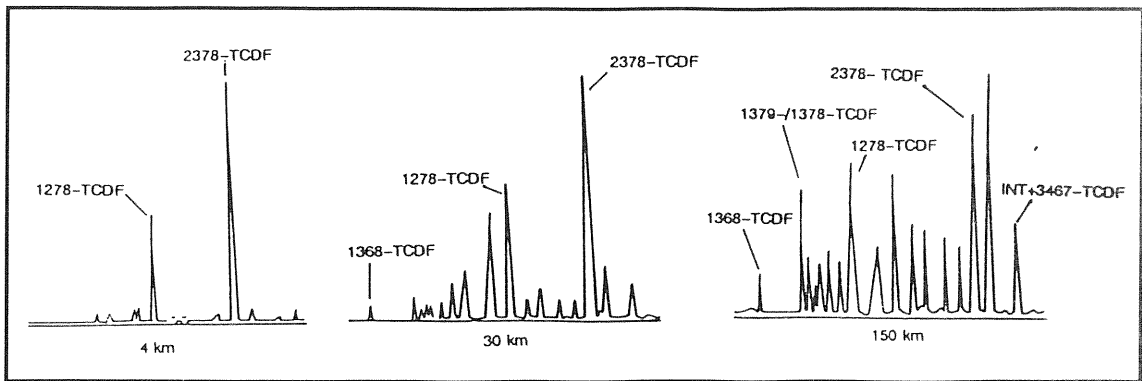


Kuva 5. Iggesundin sellutehtaan purkualueen sedimenttinäytteiden PCDD/F-pitoisuuksia.<sup>5</sup>

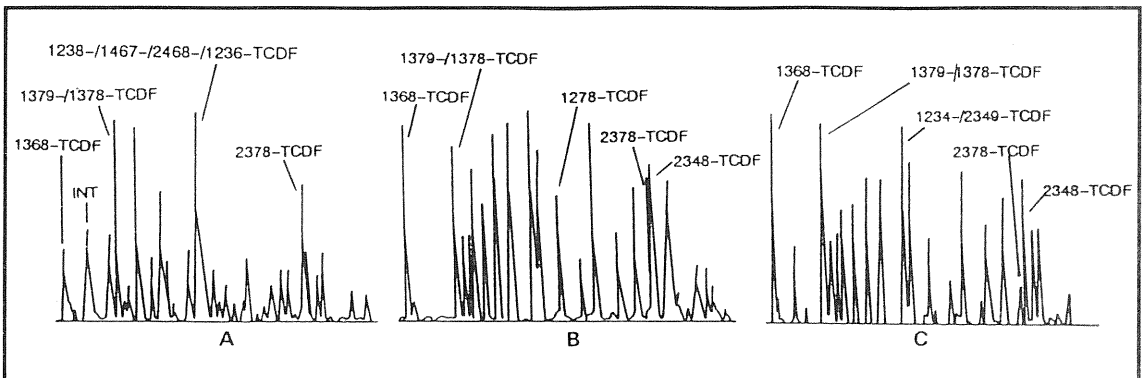


Kuva 6. Itämeren silakan PCDD/F-pitoisuuksia.<sup>5</sup>

selvästi 30 km:n etäisyydellä voimalasta (kuva 7). Sedimenteistä löydetty taustajakauma on ns. yleinen polttoprofiili, joka on löydetty myös ilma- ja hiukkasnäytteistä (kuva 8).



Kuva 7. Sellu -ja paperiteollisuudelle tyypillinen TCDF-jakauma Iggesundin purkualueella.<sup>23</sup>

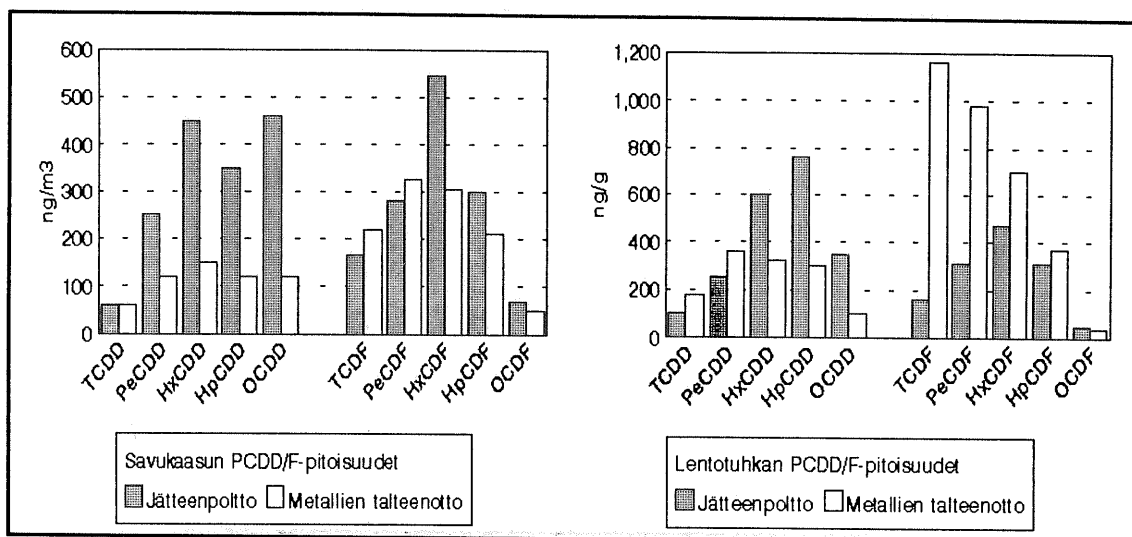


Kuva 8. Tyypilliset TCDF-jakaumat ilmanäytteessä (A), polttolaitoksen savukaasussa (B) ja autojen pakokaasussa (C).<sup>5</sup>

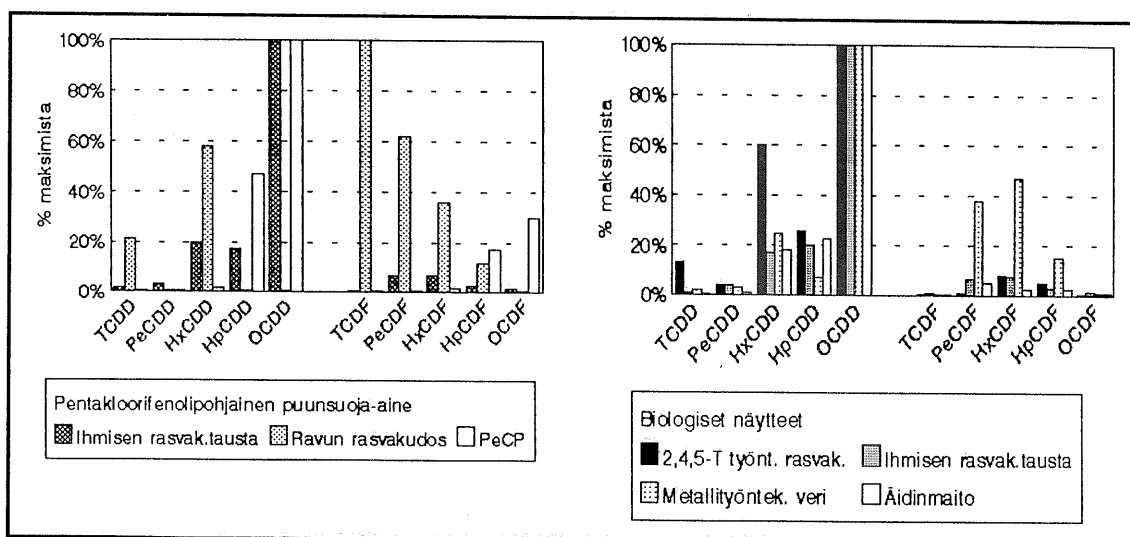
Kuvassa 9 on esitetty jätteenpoltossa sekä metallien talteenotossa syntyvien kloorattujen dioksiinien ja furaanien kongeneeriprofiilit ja pitoisuudet savukaasussa ja lentotuhkassa. Kuvassa 10 on esitetty puunsuoja-aine pentakloorifenolin ja kloorivalkaisussa altistuneen ravun rasvakudoksen, ihmisen rasvakudoksen taustan, 2,4,5-T työntekijöiden rasvakudoksen, metalliteollisuudessa työskentelevien veren ja äidinmaidon PCDD/F-kongeneeriprofiilit suhteutettuna. Kuvista voidaan päätellä, että termisissä prosesseissa ja kloorivalkaisussa syntyy suhteellisesti enemmän PCDF-yhdisteitä kuin PCDD-yhdisteitä. Tilanne on päinvastainen kloorifenolien osalta. Biologisissa taustanäytteissä ja yhdyskuntajätteiden lietenäytteissä OCDD on vallitsevin komponentti (kuvat 10 ja 11).

Kongeneeriprofiilien ja ympäristön PCDD/F-saastumisen perusteella (tasetarkastelut) on syytä olettaa olevan olemassa myös muita jo nyt tunnettuja termisiä kloorausprosesseja merkittävämpiä PCDD/F-lähteitä.<sup>15</sup>

Erityyppisten päästölähteiden erilaisissa matriiseissa analysoituja PCDD/F-pitoisuuksia ja isomeeriprofiileja on esitetty kuvassa 11 ja taulukoissa 5–8. Eri primäärilähteiden isomeeriprofiilit poikkeavat selvästi toisistaan. Sekundäärinen taustakontaminaatio sedimentti-, liete- ja ihmisrasvanäytteillä on hyvin samankaltaista OCDD:n ollessa pääkomponentti. Paperin valkaisuissa syntyvä 2,3,7,8-TCDF on päämyrky-yhdiste. Sitä on paljon myös monissa muissa emissiolähteissä ja se on tärkein myrkykongeneeri Suomen, Ruotsin, Baltian ja Jäämeren kalassa. Ihmisissä myrkylliset dioksiinit ovat furaaneja yleisempiä ja erityisesti OCDD ja 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ovat tärkeimmät myrkyisomeerit. Puhdistamoliete- ja taustasedimenttinäytteissä tilanne on sama. Havaintojen perusteella ilman saastuminen polton, tuntemattomien päällähteiden ja mahdollisten yhdisteiden metabolian kautta liittyy ja näkyy elollisen luonnon sekundäärisessä saastumiskehityksessä korkealla trofiatasolla kuten ihmisellä.



Kuva 9. Jätteen poltossa ja metallien talteenotossa syntyvät PCDD/F-kongeneeri-profiilit ja pitoisuudet savukaasussa sekä lentotuhkassa.<sup>15</sup>



Kuva 10. Pentakloorifenolipohjaisten puunsuoja-aineiden ja biologisten näytteiden suhteutettuja PCDD/F-kongeneeriprofiileja.<sup>15</sup>

## 4.3 Muodostumisreaktioista

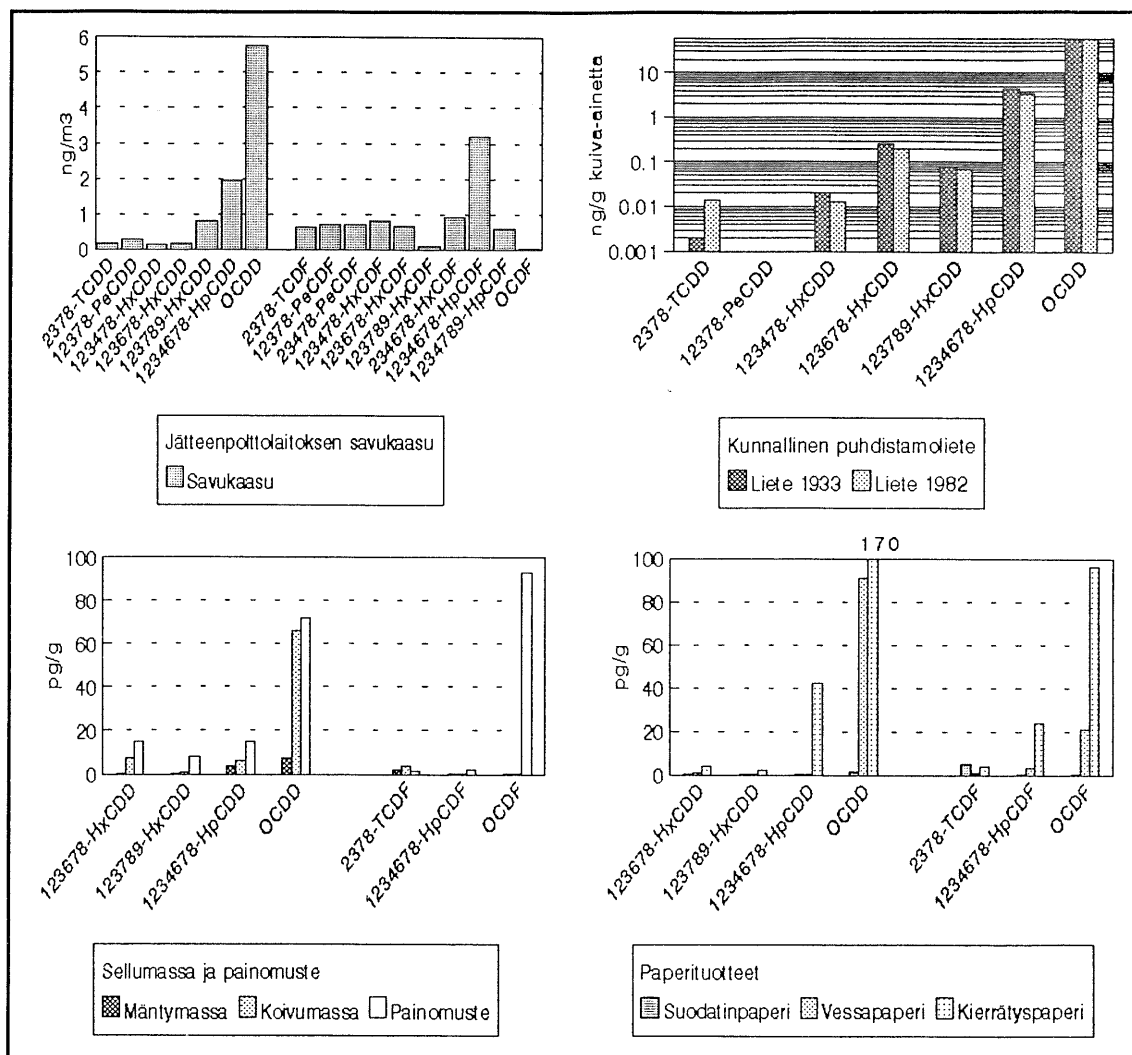
### 4.3.1 Yleistä

PCDD- ja PCDF-yhdisteitä voi syntyä teoreettisesti kaikessa orgaanisen aineen palamisessa kloorin läsnäollessa. Yleisesti PCDD/F-yhdisteitä syntyy poltossa enemmän prekursoreista kuin De novo -synteisissä epäorgaanisesta kloorista.<sup>15</sup>

### 4.3.2 Prekursorit

Polykloorattujen dioksiinien ja furaanien prekursoreita voivat olla monet polyklooratut aromaattiset yhdisteet (PCA). Erityisesti kloorifenolit voivat reagoida keskenään ja muodostaa dimeereja PC2PP, PCDE ja PCB2OH, joista olosuhteista riippuen voi syntyä dioksiineja tai furaaneja. Polykloori-2-fenoksifenolit (PC2PP) ovat pääasiallisimpia kloorifenolivalmisteiden epäpuhtauksia ja niitä kutsutaan predioksiineiksi, koska niistä syntyy alkalisissa olosuhteissa kuumennettaessa dioksiineja. PCDE-yhdisteet syntyvät





Kuva 11. Myrkyllisten PCDD/F-kongeneerien profiileja ja pitoisuuksia jätteenpolttolaitoksen savukaasussa, kunnallisessa puhdistamolieteessä sekä sellu- ja paperituotteissa.<sup>15</sup>

kloorifenoleista happamissa olosuhteissa. Kuumennettaessa syntyy PCDF-yhdisteitä ja hapen läsnäollessa PCDD-yhdisteitä. PCB<sub>2</sub>OH-yhdisteet reagoivat helposti keskenään ja muodostavat PCDF-yhdisteitä.

PCB-yhdisteiden pyrolyysissä syntyy PCDF-yhdisteitä optimilämpötilan ollessa 500–600 °C. Niitä syntyy lähinnä herkästi keskenään reagoivista PCB<sub>2</sub>OH-yhdisteistä. Polyklooribentseenit (PCBz) ovat PCB:n pyrolyysituotteita 800 °C:ssa.

Kloorattujen bentseenien pyrolyysissä ilmassa syntyy kloorifenoleita (PCP), joista voi edellisen perusteella syntyä PCDD- ja PCDF-yhdisteitä.

Orgaanisia kloridiyhdisteitä ei synny yksinkertaisen alkaanin, metaanin, poltossa epäorgaanisen klooriyhdisteen, vetykloridin, kanssa. Klooraamattomia ja monokloorattuja PAH-yhdisteitä syntyy korvaamalla epäorgaaninen kloorilähde orgaanisella metyleenikloridilla.

Polyvinyylikloridin (PVC) pyrolyysissä ilmassa (430 °C) syntyy bentseeniä ja vetykloridia, mutta diklooratun yhdisteen, PVdC:n, sivutuotteena syntyy 1,2,3-triklooribentseeniä ja päätuotteena 1,1-dikloorieteeniä samoissa olosuhteissa. Korkeammissa lämpötiloissa PVC:stä syntyy polykloorattuja bentseenejä (PCBz) ja oktaklooristyreeniä (OCS).

Taulukko 5. Erityyppisten päästölähteiden eri matriisien PCDD/F-pitoisuuksia.<sup>15</sup>

Yhdiste	NOKI	SEDIMENTTI		LIETE	MAA	PeCP
	I ng/g	II pg/g	III pg/g	IV pg/g	V pg/g	VI ng/g
2378-TCDD	0	120	0,2	1,1	0,24	0,2
12378-PeCDD	7	15	0,9	4,9	1,9	0
123478-HxCDD	1	3,1	1,6	4,9	3,9	290
123678-HxCDD	13	21	10	31	25	86
123789-HxCDD	1	8,8	4,3	20	13	0
1234678-HpCDD	105	31	190	910	200	8260
OCDD	247	87	900	4400	360	28248
2378-TCDF	0	890	1,6	12	2,4	0
12378-PeCDF	17	15	1,3	8,2	6,4	0
23478-PeCDF	1	13	1,7	15	5,9	0
123478-HxCDF	32	1,7	1,9	16	9,7	17
123678-HxCDF	26	0,8	1,2	10	3,8	1,5
123789-HxCDF	6	2,0	2,0	3,3	1,1	20
234678-HxCDF	42	1,5	1,6	15	1,9	1,2
1234678-HpCDF	129	16	300	110	31	940
1234789-HpCDF	22	0	0	10	1,6	165
OCDF	58	19	330	400	43	8690

I PVC-pinnoitetun kuparikaapelin sulattaminen 350 °C:ssa  
 II Vårdön paperitehtaan purkualueelta  
 III Tausta-alue (Ruotsin länsirannikko)  
 IV Kunnallinen puhdistamoliete  
 V Lietelannoitettu maa (IV)  
 VI Puunsuoja-aine pentakloorifenoli

Taulukko 6. Erityyppisten päästölähteiden eri matriisien PCDD/F-pitoisuuksia.<sup>15</sup>

Yhdiste	A ng/g	B pg/g	C pg/g	D pg/g	E ng/g
2378-TCDD	0	1,0	0,7	0	0,069
12378-PeCDD	0	1,0	1,2	110	0,261
123478-HxCDD	0	1,7	0,9	0	0,474
123678-HxCDD	0	7,7	3,6	150	1,26
123789-HxCDD	0	2,7	2,5	65	1,47
1234678-HpCDD	0,055	110	58	460	13,96
OCDD	81,0	340	130	2800	44,69
2378-TCDF	52,0	36	14	170	1,08
12378-PeCDF	55,0	33	13	0	2,06
23478-PeCDF	27,0	14	6,2	0	2,89
123478-HxCDF	44,0	26	9,0	5,2	10,99
123678-HxCDF	12,0	7,1	3,2	0	6,15
123789-HxCDF	1,7	1,4	0,8	0	0,723
234678-HxCDF	1,3	1,4	0,9	0	7,00
1234678-HpCDF	15,0	40	140	80	48,42
1234789-HpCDF	14,0	36	120	70	3,10
OCDF	81,0	0	57	440	33,45

A. Kloorialkaliprosessin elektrodien liete  
 B. Pintasedimentti 3 km kloorialkalitehtaasta  
 C. Pintasedimentti 10 km kloorialkalitehtaasta  
 D. Paperitehtaan saostuslammikon liete  
 E. Kaapelipyrolyysitehtaan tomu

Taulukko 7. Biologisten näytteiden PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g).<sup>15</sup>

Yhdiste	A	B	C	D	E	F
2378-TCDD	1,3	170	0	3	506	0,48
12378-PeCDD	4,3	28	0	10	211	0,76
123478-HxCDD	0,4	14	0	0	248	0
123678-HxCDD	2,3	71	80	15	931	0
123789-HxCDD	0	7	80	4	362	0
1234678-HpCDD	0	85	0	97	1696	0
OCDD	0	0	140	414	4395	0
2378-TCDF	12,0	590	330	3,9	49	16,7
12378-PeCDF	3,3	45	730	0	48	0,43
23478-PeCDF	23,0	130	580	54	112	1,25
123478-HxCDF	0,7	50	2700	6	277	0
123678-HxCDF	0,8	10	3300	5	160	0
123789-HxCDF	0	11	0	0	0	0
234678-HxCDF	0,6	63	1500	2	20	0
1234678-HpCDF	2,7	90	110	11	315	0
1234789-HpCDF	0	0	0	0	0	0
OCDF	1,0	0	0	4	0	0

A. Lohi, Uumajajoki (Ruotsi)  
 B. Ravun hepatopaneas, paperitehtaan purkualue  
 C. Harmaahylje, Suomenalhti 1985  
 D. Ihmisen rasvakudos, Ruotsin väestö  
 E. 2,4,5-T:lle altistun. työntek. rasvakudos  
 F. Kuumasavustettu makrilli

Taulukko 8. Äidinmaidon PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g) eri maissa.<sup>15</sup>

Yhdiste	G	H	I	J	K	L	M	N
2378-TCDD	0,6	0	8,7	2,5	3,1	5,7	1,7	1,2
12378-PeCDD	6,5	11,0	6,3	2,2	7,2	14,1	5,8	3,9
123478-HxCDD	2,5	8,6	0	1	6,5	0	0	0
123678-HxCDD	19,0	32,9	4,0	4,4	33,0	43,8	26,5	21,5
123789-HxCDD	6,3	6,4	14,0	1,1	7,1	10,9	6,9	6,1
1234678-HpCDD	59,5	48,8	16,0	6,0	50,0	88,0	60,7	51,1
OCDD	302,0	143,0	88,0	33,0	303,0	415,0	254,0	196,0
2378-TCDF	4,2	1,7	1,9	2,8	3,3	1,1	1,5	0,8
12378-PeCDF	0	2,0	0,40	1	0,3	2,0	0,4	0,3
23478-PeCDF	21,3	21,1	11,0	7,4	6,2	10,9	5,5	2,0
123478-HxCDF	4,7	8,3	0,8	5,7	5,3	16,3	3,4	2,4
123678-HxCDF	3,4	6,9	2,5	2,2	3,0	0	3,1	1,8
123789-HxCDF	0	0	0	0	0	2,4	1,2	0,6
234678-HxCDF	1,4	3,2	1,1	0,8	1,5	3,1	1,3	0,6
1234678-HpCDF	7,4	7,4	1,5	0,6	2,7	14,9	4,7	5,2
1234789-HpCDF	0	0	0	0	5,7	5,9	0,4	0,6
OCDF	1,4	27,0	0,8	0,5	3,3	13,7	2,8	6,1

G. Ruotsi  
 H. Saksa  
 I. Venäjä: Moskova  
 J. Venäjä: Kachug  
 K. USA: Los Angeles  
 L. Vietnam: Tay Ninh  
 M. Etelä-Afrikka: valkoiset  
 N. Etelä-Afrikka: mustat

#### 4.3.3 De novo -synteetit

PCA-yhdisteitä voi syntyä myös poltettaessa aineita, jotka eivät sisällä organoklooripre-kursoreita. Epäorgaanista klooria sisältävien jätteiden ja orgaanisten polttoaineiden

poltoissa syntyy mm. PCP-, PCBz-, PCDD- ja PCDF-yhdisteitä. Yleisimpiä klooria sisältäviä aineita ovat mm. kivihiili (1300 mg/kg), yhdyskuntajäte (2500 mg/kg), paperi (300–600 mg/kg), lyijyllinen polttoaine (300 mg/kg) ja lyijytön polttoaine (1–6 mg/kg). PCA-yhdisteitä tavataan polttolaitosten tuhkasta, kaupunkien pölystä ja puhdistamolietteestä, talojen uunien noesta sekä tupakan savusta. PCA-yhdisteet syntyvät polttokammion jälkeen lentotuhkan pinnalla ja lähtöaineiksi De novo -reaktiot tarvitsevat hiiltä, klooria ja vettä. Katalyytteinä toimivat kupari, rauta- ja alumiinisulfaatit ja maksimisaannot saadaan noin 300 °C:ssa. Rikin on todettu toimivan inhibiittorina muodostaen mm. kuparisulfaattia ja pelkistäen kloorin vetykloridiksi. Fossiilisten polttoaineiden suuri rikkimäärä pienentää PCA-emissioita verrattuna jätteiden polttoon.

## 4.4 Kulkeutuminen

PCDD/F-yhdisteet ovat päästöissä vapaina kaasufaasissa, sitoutuneina hiukkasiin tai liuenneina orgaanisiin liuottimiin. Vapaina ne esiintyvät vain kuumissa savukaasuissa ja esim. lämpötilassa 400 °C niistä on 80 % kaasufaasissa ja savukaasujen jäähtyttyä ympäristön lämpötilaan yli 90 % niistä on sitoutunut hiukkasiin.<sup>2</sup> Ilmakehässä yhdisteet voivat kulkeutua pitkiä matkoja hiukkasten mukana. Kaasufaasissa yhdisteet hajoavat nopeasti UV-säteilyn vaikutuksesta.

Maaperässä polyklooratut dioksiinit ja furaanit eivät vaikeasti vesiliukoisina ja voimakkaasti kiintoaineeseen sitoutuvina kulkeudu veden mukana noin 15 cm syvemmälle.<sup>3, 16</sup> Öljyjen ja muiden orgaanisten liuottimien vaikutuksesta tilanne esim. kaatopaikoilla voi olla toisenlainen. Yhdisteiden väheneminen maaperästä johtunee pääasiallisesti haihtumisesta (huolimatta korkeista höyrynpainearvoista), fotolyysistä maan pinnalla UV-säteilyn vaikutuksesta ja maaperämikrobien vaikutuksesta.<sup>3,7</sup>

Vesistöissä yhdisteet leviävät hiukkasiin sitoutuneina. Kirkkaissa vesistöissä fotolyysi voi hajottaa yhdisteitä pintakerroksessa nopeasti. 2,3,7,8-TCDD:lle puoliintumisaika on 20–120 h. Sedimenteissä yhdisteet ovat käytännöllisesti katsoen hajoamattomia.<sup>2</sup>

## 5 SUOMEN DIOKSIINIPÄÄSTÖISTÄ

### 5.1 Jätteen poltto

#### 5.1.1 Yhdyskuntajätteen poltto

PCDD/F-emissiot on usein liitetty yhdyskuntajätteiden polttoon. Kloorilähteitä ovat suurimmaksi osaksi PVC sekä valkaistu että valkaisematon paperi. Vanhoissa laitoksissa poltto- ja puhdistustekniikka on ollut puutteellista. Yhdisteiden muodostumista poltossa sekä päästöjen vähentämistä on tutkittu laajasti ja De novo -synteesin on lämmön talteenotto-osassa todettu olevan yhdisteiden synnyn kannalta ratkaiseva. Savukaasujen puhdistuksessa dioksiinit ja furaanit eivät tuhoudu vaan siirtyvät jätevesiin ja kiinteisiin jätteisiin. Konventionaalisissa laitoksissa n. 50 % yhdisteistä sitoutuu sähkösuodattimen tuhkaan, 20 % jätevesilietteeseen, alle 30 % savukaasuun ja alle 10 % kuonaan.<sup>13</sup>

Ruotsissa 1980-luvun puolivälissä jätteenpolttolaitosten päästöt olivat noin 5–300 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> (kpl 6.5). Uusissa nykyaikaisissa polttolaitoksissa päästään tasoon 1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> ja Saksassa raja-arvoksi on asetettu 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>,<sup>13</sup> minkä saavuttaminen

käyttämällä parasta mahdollista polttotekniikkaa ja savukaasujen tehostettua katalyyttista tai adsorptiivista puhdistamista näyttää mahdolliselta.

Suomen ainoa yhdyskuntajätteen polttolaitos toimii Turussa, jossa lajittelematonta yhdyskuntajätettä poltetaan vuosittain noin 50 000 tonnia. Polttolämpötila on 900 °C ja savukaasut puhdistetaan sähkösuodattimella. Vuonna 1984 tehdyn kertamittaukseen perustuvan päästöselvityksen perusteella laitoksen vuosipäästöt olivat 3 g PCDD- ja 55 g PCDF-yhdisteitä. Toksisuusekvivalentteina päästöt olivat 10 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> vastaten 8 ng/m<sup>3</sup> (Eadon) ja 2,5–3,5 g I-TEQ/a vastaten 2–3 g/a (Eadon).<sup>13</sup> Polttolaitoksen PCDD/F-päästöt eivät vuoden 1996 alusta saa ylittää uusien lupaehtojen raja-arvoa 1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Eadon), joten päästöt tulevat pienemmän selvästi jätteen lajittelun sekä uuden poltto- ja puhdistustekniikan avulla.

### 5.1.2 Ongelmajätteen poltto

Ongelmajätteiden polttaminen on yleensä hyvin valvottua ja tapahtuu siihen erikoistuneissa laitoksissa. Korkeat polttolämpötilat, pitkät viipymät ja tehokas sekoitus hajottavat yleensä PCDD- ja PCDF-yhdisteet lähes kokonaan. Päästöjä lisäävät polttojätteiden sisältämät dioksiinit, niiden esiasteet ja tynnyrisyöttö. Laitosten energian talteenottovaiheessa ja savukaasujen puhdistusvaiheessa De novo -synteessissä syntyvät päästöt ovat osoittautuneet ongelmallisiksi.

Suomessa ainoa varsinainen ongelmajätteiden käsittelylaitos on Ekokem Oy. Jätteitä poltetaan kahdessa polttolinjassa rumpu-uunissa 900–1400 °C lämpötilassa. Vanhemmassa polttolinjassa on lämmön talteenottokattila ja savukaasut puhdistetaan kaasupesurilla ja letkusuodattimella. Uudessa 1991 käyttöön otetussa polttolinjassa ei käytetä tynnyrisyöttöä ja savukaasut puhdistetaan sähkösuodatuksella ja märkäpesurilla ilman lämmön talteenottoa. Molempien polttolinjojen lupaehtojen päästöraja-arvo on 1 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja tavoitearvo 0,1 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup>. Vuonna 1992 vanhalla linjalla poltettiin 50 000 t jätettä ja PCDD/F-päästöt olivat 0,029 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> sekä vuosipäästöt 0,01 g TEQ (Eadon). Uudella polttolinjalla poltettiin 14 000 t jätettä päästöjen ollessa 1,6 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja vuosipäästöt 0,27 g TEQ (Eadon).

### 5.1.3 Sairaalajätteen poltto

Sairaaloissa syntyy yhdyskuntajätteen lisäksi riskijätteitä, joita ovat tartuntavaaralliset, biologiset sekä leikkaavat ja pistävät jätteet. Sairaalajätteen poltossa usein alhainen polttolämpötila, riittämätön sekoitus ja jätemuovin PVC kiihdyttävät PCDD- ja PCDF-yhdisteiden syntymistä. PVC-muovia sisältävät mm. infuusio- ja veripussit, letkut ja kroonikkovaipat.

Sairaalajätteen poltossa savukaasujen PCDD/F-pitoisuudet ovat vertailukelpoisia yhdyskuntajätteenpolttolaitoksiin, mutta pohja- ja lentotuhkan pitoisuudet ovat korkeampia (taulukko 9).<sup>2</sup> Sairaalajätteen polttoon soveltuvat lähinnä kaasutus- ja jälkipolttomahdollisuuksilla varustetut uunit.

Suomessa poltettiin sairaalajätteitä vuonna 1988 noin 40 laitoksessa, joista 15 oli vanhoja, huonokuntoisia ja tarkoitukseen sopimattomia.<sup>13, 24</sup> Yhdyskuntajätettä poltettiin 2 500–3 000 t/a ja riskijätettä 4 000–5 000 t/a. VTT:n selvityksessä 19 uunia tutkituista 33 laitoksesta oli soveltuvia sairaalajätteenpoltoon, mutta yksikään ei täysin täyttänyt poltolle asetettuja vaatimuksia (polton hallinta, polttotulos, ja polttokammion paine). Tutkimuksessa ei tehty dioksiini- ja furaanianalyysyjä.

Ruotsissa analysoitujen viiden polttolaitoksen savukaasujen PCDD- ja PCDF-pitoisuudet olivat 0,3–220 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja laitoskohtaisiksi päästöiksi arvioitiin 0,1–1 g TEQ (Eadon)/a.<sup>25</sup> Tirkkonen on taulukon 9 ja viitteen 23 perusteella arvioinut Suomessa riskijätteen polton päästöksi 50–100 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja vuosipäästöksi 2–5 g TEQ (Eadon).<sup>2</sup>

Taulukko 9. PCDD/F-pitoisuuksia sairaalajätteen polttolaitosten tuhkissa ja savukaasuissa.<sup>2</sup>

		2,3,7,8-TCDD	ΣTCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	ΣPCDD
Saksa pohjatuhka ja lentotuhka, ng/g	min	0.02	1	3	2	1	0	7
	ka.	1.0	40	120	210	250	250	870
	max	5.8	100	340	950	1520	1740	4650
savukaasu, ng/m <sup>3</sup>	min	0.09	2	6	6	8	5	27
	ka.	0.28	20	35	35	25	10	125
	max	0.47	25	55	55	50	50	235
Kanada, ng/m <sup>3</sup>			<0.5	20	10	20	20	70
USA, ng/m <sup>3</sup>			–	75	65	80	110	330
			ΣTCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF	ΣPCDF
Saksa pohjatuhka ja lentotuhka, ng/g	min		3	1	0	1	0	5
	ka.		110	205	280	370	60	1025
	max		450	1100	1650	2760	380	6340
savukaasu, ng/m <sup>3</sup>	min		10	30	30	20	1	91
	ka.		120	130	70	20	5	345
	max		160	360	250	130	40	940
Kanada, ng/m <sup>3</sup>			30	50	40	30	10	160
USA, ng/m <sup>3</sup>			130	220	200	120	65	735

## 5.2 Energian tuotanto

PCDD- ja PCDF-yhdisteitä voi syntyä fossiilisista ja kiinteistä polttoaineista, koska ne voivat sisältää pieniä määriä klooria. Turve sisältää lisäksi runsaasti fenolirakenteisia yhdisteitä. PCDD/F-yhdisteitä on löydetty hiili-, öljy-, turve- ja maakaasuvoimaloiden savukaasuista ja tuhista. Suurin osa tutkimuksista koskee hiilivoimaloita. Hiilivoimaloiden savukaasujen ja lentotuhkien PCDD/F-pitoisuudet ovat olleet hyvin alhaisia ja tämä johtunee korkeista polttolämpötiloista sekä rikin vapaata kloorikaasua inhiboivasta vaikutuksesta (vrt. kpl 4.3.3).<sup>13</sup>

Pienpoltossa dioksiineja ja furaaneja syntyy herkemmin. Keskimääräiset päästöt olivat Thoman tutkimuksissa hiiliuuneilla 7,5, puu-uuneilla ja puuta polttavilla pienkattiloilla 9,2–23,6 ja öljyä polttavilla pienkattiloilla 0,14 I-TEQ/g nokea.<sup>26</sup> Öljyä polttavien pienkattiloiden savukaasujen dioksiinipitoisuudet olivat Haagin tutkimuksissa 0,03–0,06 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, jonka perusteella keskimääräiseksi päästöksi arvioitiin 0,6 ng I-TEQ/kg öljyä.<sup>27</sup>

Energian tuotannossa syntyvien dioksiini- ja furaanipäästöjen arviointi Suomessa on erittäin vaikeata puutteellisten tietojen takia. Mroueh on arvioinut Jagerin keskiarvoker toimien ja Haagin tulosten avulla Suomen PCDD- ja PCDF-päästöiksi yli 1 MW:n

voimaloista 0,5 g, puun pienpoltosta 0,5 g ja öljyn pienpoltosta 1,1 g I-TEQ/a eli vuosipäästöiksi yhteensä 2,1 g I-TEQ.<sup>13, 27-28</sup>

### 5.3 Öljynjalostusteollisuus

1980-luvun lopulla havaittiin öljynjalostusteollisuudessa syntyvän PCDD/F-yhdisteitä. Yhdisteitä syntyy bensiinin reformoinnissa käytetyn katalyyttimateriaalin regeneroinnissa.<sup>29</sup> Korkeaoktaanista polttoainetta tehdään katalyyttisessä reformoinnissa, jossa katalyytin vaikutuksesta matalaoktaaninen bensiini muuttuu korkeaoktaaniseksi.<sup>30</sup> Reformointi vaatii korkean paineen ja lämpötilan sekä katalyytin. Katalyyttia deaktivoivana sivureaktiona tapahtuu koksen muodostumista katalyytin pinnalle. Koksi poltetaan ilmalla katalyytin regeneroinnissa, joka voidaan tehdä jatkuvatoimisesti, syklisesti (periodisesti) tai semiregenerointimenetelmällä.<sup>31</sup> Emissiot riippuvat regenerointityypistä ja kaasujen pesusta (taulukot 10–12). Savukaasussa ja savukaasujen pesuvedessä furaanikongeneeriryhmän pitoisuus oli aina suurempi kuin vastaavan dioksiinikongeneeriryhmän. Kaiken kaikkiaan analysoitujen furaanien ja dioksiinien määrät olivat alhaisia.

Ontarion öljynjalostamoilla Kanadassa tehdyissä tutkimuksissa päästöt olivat I-TEQ-arvona märkäpesureilla varustetuissa neljässä jalostamossa 0,15–415 ppt (semi-reg.), 240–440 ppt (syklinen) ja 300–9530 (jatkuva) sekä kahdessa märkäpesurittomassa 0,042–0,7 pg/m<sup>3</sup>.<sup>31</sup> Kanadalaisten ja yhdysvaltalaisen tutkimusten perusteella toksisimmat kongeneerit löytyvät jätevesistä kiinnittyneinä hyvin hienoihin suspensioituneisiin partikkeleihin.<sup>31</sup> Oikealla puhdistustekniikalla voidaan suurin osa PCDD/F-toksisuudesta poistaa (taulukko 12). Suomessa Neste Oy:llä on reformointiyksiköt Porvoossa ja Naantalissa, joissa PCDD/F-mittauksia ei ole tehty. Yhtiössä PCDD/F-selvitystyö on parhaillaan aloitettu.

Taulukko 10. PCDD/F-yhdisteiden esiintyminen ja pitoisuus syklisen regeneroinnin efluentissa (kaasunpesulaitteen pesuvesi).<sup>29</sup>

Homologi	Lkm <sup>a</sup>	Pitoisuus (ppq)		Homologi	Lkm <sup>a</sup>	Pitoisuus (ppq)	
		Min.	Max.			Min.	Max.
TCDD	7	44	110	TCDF	7	150	660
PeCDD	7	15	90	PeCDF	7	40	330
HxCDD	6	–	160	HxCDF	7	20	260
HpCDD	1	–	64	HpCDF	7	10	160
OCDD	1	–	56	OCDF	7	23	93

<sup>a</sup> Havaittujen positiivisten tapausten määrä analysoiduista seitsemästä näytteestä

Taulukko 11. Pesemättömien savukaasujen PCDD/F-pitoisuus jatkuvatoimisessa regeneroinnissa.<sup>29</sup>

Homologi	Pitoisuus <sup>a</sup> (ng/m <sup>3</sup> )		Homologi	Pitoisuus <sup>a</sup> (ng/m <sup>3</sup> )	
	Dioksiinit	Furaanit		Dioksiinit	Furaanit
TCDD/F	1,6	46	HpCDD/F	1,2	12
PeCDD/F	3,4	120	OCDD/F	0,8	1,7
HxCDD/F	1,9	31	Σ	8,9	210

<sup>a</sup> Kolmen kokeen keskiarvo

Taulukko 12. Katalyyttisessä reformoinnissa syntyvän jäteveden PCDD/F-pitoisuudet ennen ja jälkeen aktiivihilisuodatuksen (Shell Kanada/Sarnia).<sup>31</sup>

Kongeneeri	Ennen (ppt)	(ppt)	Kongeneeri	Ennen (ppt)	(ppt)
2,3,7,8-TCDD	<5,5	0,21	2,3,7,8-TCDF	54	0,43
Σ TCDD	95	5,9	Σ TCDF	210	8,5
1,2,3,7,8-PeCDD	15	0,3	1,2,3,7,8-PeCDF	13	1,6
			2,3,4,7,8-PeCDF	27	1,3
Σ PeCDD	120	7,3	Σ PeCDF	350	16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8,5	0,35	1,2,3,4,7,8-HxCDF	220	9,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	0,8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	120	3,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<5,8	0,84	1,2,3,7,8,9-HxCDF	27	<0,057
			2,3,4,6,7,8-HxCDF	47	1,8
Σ HxCDD	140	8	Σ HxCDF	580	28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	86	3,9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	400	18
			1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	69	3,2
Σ HpCDD	140	7,2	Σ HpCDF	590	29
OCDD	90	4,7	OCDF	260	15
Σ I-TEQ	431	4,54			
Poistotehokkuus		98,9 %			

## 5.4 Kloorin valmistus ja käyttö

### 5.4.1 Kloorialkaliteollisuus

Klooria on valmistettu maailmanlaajuisesti kloorialkaliteollisuudessa grafiittielektrodien avulla kloorialkalikennoissa. Elektrodilietteen on havaittu sisältävän erittäin suuria PCDF-pitoisuuksia; kaatopaikoilta on Ruotsissa löydetty jopa 100 000 pg N-TEQ/g pitoisuuksia.<sup>5, 32</sup> Prosessissa voi myös syntyä merkittäviä PCDD/F-emissioita, sillä esim. ruotsalaisen tehtaan (Skoghall) hiilisuodattimesta on löydetty hyvin suuria PCDD/F-määriä (10 000 pg N-TEQ/g).<sup>6</sup>

Kaatopaikkojen lietenäytteistä nähdään (taulukko 13), että 2,3,7,8- substituoituneet furaanikongeneerit ovat enemmistönä ("kloorialkalijakauma"), mikä on myös havaittavissa tehtaan B ympäristöstä otetuista näytteistä. Kromaattilietteen pitoisuudet olivat 50 kertaa alhaisemmat kuin grafiittilietteen. Valmistusprosessi vaikuttanee tehtaiden väliseen profiiliin.

Suomessa toimii tällä hetkellä kolme kloorialkalitehdasta. Näiden lietteiden ja ympäristön PCDD/F-pitoisuuksista ei juurikaan ole tietoa.

### 5.4.2 Etyleen- ja vinyylikloridin valmistus

PVC:n raaka-aineina käytetään etyleenikloridia (EDC) ja vinyylikloridimonomeeriä (VCM). VCM valmistetaan etyleenikloridista, joka valmistetaan eteenistä ja kloorista. Greenpeacen raportissa on esitetty tutkimustuloksia useammasta EDC/VCM-tuotantolaitoksesta, joiden perusteella EDC:n ja VCM:n tuotannossa syntyy PCDD/F-yhdisteitä vähintään 5 g I-TEQ 100 000 tonnia valmistettua tuotetta kohti.<sup>33</sup> Myös PVC:stä ja sen valmistukseen käytettävistä EDC:stä ja VCM:stä on löydetty PCDD/F-jäämiä.



Taulukko 13. PCDD/F-pitoisuuksia elektrodi- ja kromaattilietteessä sekä kloorialkalitehtaan maaperässä.<sup>32</sup>

Kongeneeri	Elektrodiliete Tehdas A (pg/g)	Kromaattiliete Tehdas A (pg/g)	Maaperä Tehdas B (pg/g)
2,3,7,8-TCDD	–	–	–
1,2,3,7,8-PeCDD	–	–	–
1,2,3,4,7,8-HxCDD	–	–	–
1,2,3,6,7,8-HxCDD	–	–	–
1,2,3,7,8,9-HxCDD	–	–	–
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	250	10	33
Σ HpCDD	560	20	64
OCDD	2200	130	160
2,3,7,8-TCDF	5700	610	30000
Σ TCDF	140000	1700	58000
1,2,3,4,8-PeCDF ja 1,2,3,7,8-PeCDF	56000	1200	33000
2,3,4,7,8-PeCDF	24000	570	12000
Σ PeCDF	240000	3700	80000
1,2,3,4,7,8-HxCDF ja 1,2,3,4,7,9-HpCDF	73000	2700	17000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15000	530	2800
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2600	81	160
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2000	54	820
Σ HxCDF	140000	5000	26000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	19000	1100	1700
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20000	960	1600
Σ HpCDF	54000	3100	4200
OCDF	71000	3400	4900
N-TEQ	28000	720	11000

EDC:n ja VCM:n tuotannossa syntyvissä isomeeriprofiileissa enemmistönä ovat korkeasti klooratut dibentsofuraanit OCDF ja HpCDF. Jakaumat poikkeavat esimerkiksi selvästi jätteenpoltossa syntyvistä profiileista. Nesteen Porvoon muovitehtaiden alueella valmistettiin vinyylikloridia 1973–1981. Syksyllä 1993 lietealtaan massoista löydettiin PCDD/F-yhdisteitä 22–29 ng N-TEQ/g. Toksisuuteen vaikuttavat erityisesti kongeneerien OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF ja 2,3,4,7,8-PeCDF suuri osuus.

### 5.4.3 Veden klooraus

Selvitettäessä 1980-luvun lopussa selluteollisuuden PCDD/F-päästöjä havaittiin veden kloorauksessa muodostuvan korkeasti kloorattuja PCDF-yhdisteitä.<sup>32, 34</sup> Klooriprofiili oli havaittavissa niidenkin sellutehtaiden sellussa ja jätevesissä, jotka eivät käyttäneet kloorivalkaisua. Järvivettä kloorattaessa syntyi runsaasti kloorifenoleita 2,4,6-TCP, 3,4,6-TeCP ja PCP ja näiden syntyyn ja jakaumaan sekä puunsuoja-aineiden yleiseen jakaumaan perustuen selluteollisuuden prosesseissa muodostuvat PCDD/F-yhdisteet eivät pääasiallisesti olleet peräisin puunsuoja-aineista vaan sopivista veden kloorauksessa syntyvistä prekursoreista.<sup>16</sup>

Veden kloorauksessa syntyvien PCDD/F-yhdisteiden on selitetty olevan lähtöisin veden sisältämästä orgaanisesta aineksesta (humus). Kloorauksessa käytetyn kloorikaasun on osoitettu olevan myös PCDF-lähde, sillä furaaneja syntyi orgaanisista yhdisteistä puhdistetusta vedestä (taulukko 14).<sup>34</sup>

Taulukko 14. PCDD/F-pitoisuudet juomavedessä ja sen puhdistuslietteessä.<sup>32, 34</sup>

Kongeneeri	Vesijohto <sup>a</sup> (fg/g)	Tislattu <sup>b</sup> (fg/g)	Liete (pg/g)
2,3,7,8-TCDD	<1	<1	2
∑ TCDD	–	–	0,9
1,2,3,7,8-PeCDD	<4	<3	–
∑ PeCDD	–	–	3,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,8	<0,7	1,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0,8	<0,7	–
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,8	<0,7	–
∑ HxCDD	–	–	7,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<2	<3	7,9
∑ HpCDD	–	–	16
OCDD	<4	<5	28
2,3,7,8-TCDF	29	2,8	3,2
∑ TCDF	71	6,8	12
1,2,3,7,8-PeCDF	24	2,8	2,2
2,3,4,7,8-PeCDF	7,5	<1	1,7
∑ PeCDF	64	5,8	12
1,2,3,4,7,8-HxCDF + 1,2,3,4,7,9-HxCDF	190	50	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	13	<0,5	1,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	52	4,1	–
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5,6	<0,5	0,8
∑ HxCDF	310	59	10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	43	30	8,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	57	16	–
∑ HpCDF	167	106	12
OCDF	72	400	15

<sup>a</sup> kloorattu                      <sup>b</sup> kaksinkertaisesti tislattu

Kunnallisilla jätevedenpuhdistamoilla käytetty saostuskemikaali, ferrikloridi, sisältää pieniä määriä korkeasti kloorautuneita furaaneja.<sup>35</sup> Orgaaniset epäpuhtaudet selittyvät lähinnä metallikloridien valmistuksessa käytettyjen "jättemetallien" sisältämistä öljyistä. Klooratun juomaveden lietteestä on havaittavissa myös tyypillinen kloorijakauma (taulukko 14).

## 5.5 Metalliteollisuus

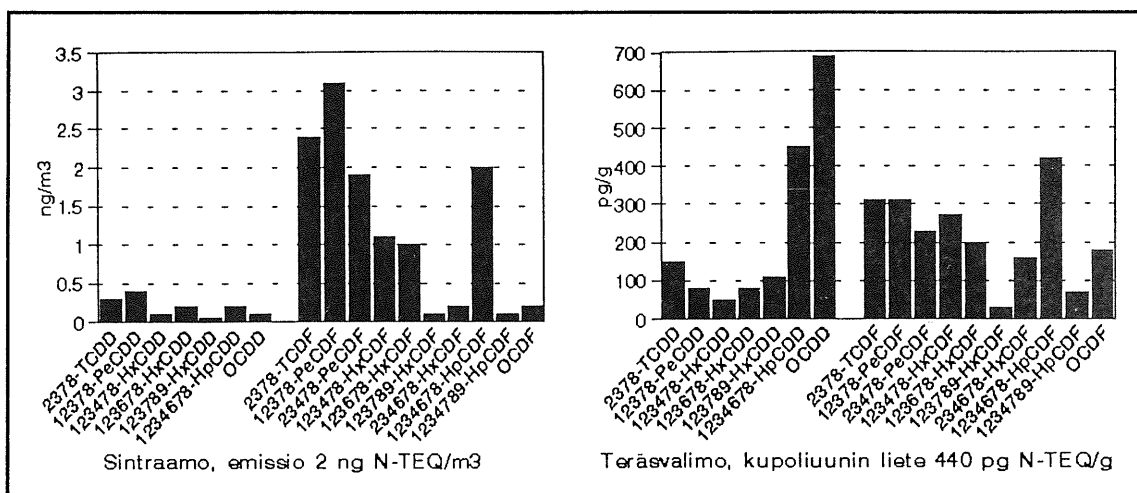
Romumetallisulattoja pidetään merkittävänä kloorattujen dioksiinien ja furaanien päästölähteinä. Metalliromun kloorilähteitä ovat leikkuuöljy ja PVC-muovi.<sup>36</sup> Metalliromua käytetään myös terästeollisuudessa, valimoissa ja värimetalleja valmistavassa teollisuudessa. Päästöt vaihtelevat kirjallisuuden mukaan laajasti ja syyksi on mm. esitetty prosessien ja polynerotuslaitteistojen puhdistustehokkuuden eroja.<sup>36–38</sup> Päästöihin vaikuttavat erityisesti prosessissa vallitsevat kloori- ja happimäärät. Korkeissa lämpötiloissa romun koostumuksella ei ole niin suurta merkitystä PCDD- ja PCDF-päästöihin kuin toimittaessa alhaisissa sulatus- ja kuivauslämpötiloissa. Hagenmaierin tutkimuksissa kolmen kaapeliromu- ja yhden alumiinisulaton päästökeskiarvot vastasivat suurimpia, 1980-luvun alun, yhdyskuntajätteenpolttolaitosten päästöjä (taulukko 15).<sup>39</sup>

Ruotsin ja Hollannin rauta- ja terästeollisuuden sintraamojen on todettu emittoivan PCDD/F-yhdisteitä 3 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> vastaten 2–4 g N-TEQ/a tehdasta kohti (kuva 12) ja esim. Oxelösundissa sijaitsevan tehtaan koksiumin puhdistuslietteen PCDD/F-pitoi-

Taulukko 15. Keskimääräiset PCDD/F-pitoisuudet neljän metallien talteenottolaitoksen savukaasuissa ja lentotuhkissa sekä 1980-luvun alun yhdyskuntajätteen polton savukaasuissa.<sup>39</sup>

Kongeneeri/ Homologi	Metallien talteenotto Savukaasu (ng/m <sup>3</sup> )	Metallien talteenotto Lentotuhka (ng/g)	Polttolaitos Savukaasu (ng/m <sup>3</sup> )
2,3,7,8-TCDD	1	4	1
TCDD	60	210	40
PeCDD	120	390	70
HxCDD	150	320	70
HpCDD	120	300	60
OCDD	120	110	30
Σ PCDD	571	1334	271
TCDF	220	1170	400
PeCDF	320	990	360
HxCDF	300	710	170
HpCDF	210	370	70
OCDF	60	40	10
Σ PCDF	1110	3280	1010

suus oli 12 pg N-TEQ/g.<sup>5, 6</sup> Ruotsissa on tutkittu myös rauta- ja alumiinivalimoita, joiden päästöiksi on arvioitu 2–5 g TEQ (Eadon)/a.<sup>2</sup> Erään valimon, jossa sulatetaan 20 % Ruotsin teräksestä, kupoliuunin puhdistuslietteeseen arvioitiin syntyvän PCDD/F-yhdisteitä 140 mg/a (kuva 12). Erään ruotsalaisen valimon induktiouunien suodatinpölystä löydettiin PCDD/F-yhdisteitä peräti 23 000 pg N-TEQ/g.<sup>6</sup>



Kuva 12. Metallurgisissa prosesseissa syntyvien PCDD/F-yhdisteiden kongeneeri- ja -pitoisuus.<sup>6</sup>

Metallurgisissa prosesseissa syntyvillä PCDD/F-yhdisteiden tyypillisillä kongeneeri- ja -kaumilla voidaan myös osittain selvittää 2,3,4,7,8-PeCDF:n suuri esiintyminen Itämeren eliöstössä (vrt. kpl 4.1.2). Rauta- ja terästeollisuuden päästöjen kongeneeriprofiilit poikkeavat yleisistä polttojakaumista lähinnä PCDF-yhdisteiden, erityisesti tetra- ja pentasubstituoituneiden, suurempien pitoisuuksien vuoksi.

Suomessa on kolme metallien talteenottolaitosta, jotka sijaitsevat Heinolassa, Espoossa ja Pusulassa, ja tämän lisäksi pienempiä romunkäsittelylaitoksia. Heinolassa on alumiini-insulatto ja värimetallien erotusyksikkö, Espoossa sinkkivalkolaitos ja Pusulassa lyijyn talteenottolaitos. Romurautaa käytetään ainakin Raahen, Tornion ja Imatran

terästehtaissa. Mrouehin mukaan dioksiinimittauksia on tehty vain Imatran terästehtaalla. Dioksiinipäästöt olivat esikuumennusvaiheessa 2–18 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja vuosipäästöksi arvioitiin 2 g TEQ (Eadon).<sup>13</sup> Sulatusvaiheessa syntyviä PCDD- ja PCDF-yhdisteitä ei ole määritetty. Outokumpu Oy:n Harjavallan kupari- ja nikkelisulaton raaka-aineina käytetään kupari- ja nikkelirikasteita. Dioksiini- ja furaanimittauksia ei ole tehty. Saatavissa olevien puutteellisten tietojen pohjalta voidaan arvioida Suomen rauta- ja terästeollisuuden vuosipäästöiksi 4–6 TEQ (Eadon) ja muun metalliteollisuuden 5–15 g TEQ (Eadon).<sup>2, 13</sup>

## 5.6 Selluteollisuus

Kloorattuja dioksiineja ja furaaneja syntyy sellun kloorivalkaisussa sekä mustalipeän ja aktiivilietteen poltossa. Yhdisteiden alkuperäksi oletetaan valkaisussa käytettyjen kloorikemikaalien lisäksi mm. käytetyt apu- ja lisäaineet, puun sisältämät moolimassaltaan alhaiset aromaattiset yhdisteet sekä ligniini. PCDF-yhdisteiden muodostukseen vaikuttavat erityisesti vaahdonestoöljy ja ligniini.<sup>40–41</sup> Valkaisematon sellu saattaa sisältää myös PCDD/F-yhdisteitä, joiden lähteitä voivat olla kloorifenolit ja kloorattu vesi.<sup>16</sup> Valkaisussa syntyneet yhdisteet joutuvat suurimmaksi osaksi jätevesiin ja kiinteisiin tuotteisiin.

Sellun valkaisussa syntyviä dioksiineja on paljon tutkittu muodostuvien pääyhdisteiden 2,3,7,8-TCDD:n ja 2,3,7,8-TCDF:n kannalta. Yhdysvalloissa viiden paperitehtaan päästötutkimuksessa todettiin näiden olevan pääyhdisteet ja niiden aiheuttavan 93–99 % jäteveden kokonaistoksisuudesta.<sup>42</sup> Tutkimuksessa havaittiin yhdisteiden määrän vaihtelun suuresti valkaistussa massassa, lietteessä ja efluentissa tehtaiden kesken. Edelliseen perustui mm. laajennettu 104 paperitehtaan tutkimus,<sup>43</sup> jonka tuloksia on esitetty taulukossa 16. Yleisesti amerikkalaisten ja kanadalaisten tutkimusten perusteella sulfiittitehtaiden valkaistun massan, efluentin ja puhdistamolietteen 2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuudet olivat alhaisemmat kuin sulfaattitehtaiden ja 2,3,7,8-TCDD/F-yhdisteet jakaantuivat tutkittujen tehtaiden osalta laajasti massan, lietteen ja jätevesiefluentin kesken.<sup>42–46</sup>

Uusi valkaisuteknologia on pienentänyt paljon toksisten tetrakloorikongeneerien määrää, mutta samalla on ilmennyt ongelmia korkeammin kloorattujen heksa-, hepta- ja oktakongeneerien osalta (taulukot 17–18).<sup>47, 5</sup> Modernin teknologian laitoksella päästään alhaisiin toksisuusarvoihin, 0,1–0,2 pg N-TEQ/g massassa.<sup>47</sup> Kierrätyspaperin massan pitoisuus oli yli 20-kertainen. Valkaisun massat ja efluentit sisälsivät suuria määriä hepta- ja oktakloorattuja dioksiineja, joten paperiteollisuudessa tulisi analysoida kaikki 17 myrkyllisintä kongeneeria eikä tyytyä pelkästään 2,3,7,8-TCDD/F-kongeneerien analysointiin.

Erään Ruotsissa tutkitun sellutehtaan (Värö Bruk) PCDD/F-yhdisteiden vuosipäästöt vesistöön olivat 2 g TEQ (Eadon) ja tämän perusteella Tirkkonen arvioi Suomessa kahden sulfiitti- ja 18 sulfaattitehtaan yhteenlasketuksi vuosipäästöksi vesistöön 30 g TEQ (Eadon).<sup>2</sup> Suomessa oli vuonna 1991 toiminnassa kaksi sulfiitti- ja 18 sulfaattisel-lutehdasta sekä kolme puolikemiallista massaa valmistavaa tehdasta.<sup>48</sup> Tällä hetkellä molemmat mainitut sulfiittitehtaat ovat lopettaneet. Suomessa uudet tai uusitut sulfaattisel-lutehtaat ovat korvanneet sulfiittitehtaat. Viime vuosina kaasumaisen kloorin käyttöä on vähennetty korvaamalla se klooridioksidilla ja optimoimalla delignifointiprosessia mm. jatketulla keitolla ja valkaisua edeltävällä happivaiheella. Uusien valkaisumenetelmien käyttöönotto ja tehokkaampi jätevesien puhdistaminen pienentää entisestään päästöjä ja tätä tukee Ruotsin eri teollisuuksien päästövertailututkimus, jossa valkaistun

Taulukko 16. Sellun, efluentin ja lietteen 2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuus.<sup>43</sup>

Kongeneeri	Massa	Näytteitä (kpl)	Keskiarvo (ng/kg)	Maksimi (ng/kg)
<u>2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuus sellussa</u>				
2,3,7,8-TCDD	Sulfaatti/kova	62	5	33
2,3,7,8-TCDF	Sulfaatti/kova	62	48	661
2,3,7,8-TCDD	Sulfaatti/pehmeä	76	12	116
2,3,7,8-TCDF	Sulfaatti/pehmeä	76	137	262
2,3,7,8-TCDD	Sulfiitti	18	1	15
2,3,7,8-TCDF	Sulfiitti	18	44	409
<u>2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuus efluentissa</u>				
2,3,7,8-TCDD	Sulfaatti	85	0,059	0,57
2,3,7,8-TCDF	Sulfaatti	88	0,50	8,4
2,3,7,8-TCDD	Sulfiitti	18	0,006	0,023
2,3,7,8-TCDF	Sulfiitti	18	0,122	0,84
<u>2,3,7,8-TCDD/F-pitoisuus lietteessä</u>				
2,3,7,8-TCDD	Sulfaatti	70	95	1390
2,3,7,8-TCDF	Sulfaatti	69	806	17100
2,3,7,8-TCDD	Sulfiitti	13	16	58
2,3,7,8-TCDF	Sulfiitti	10	130	584

Taulukko 17. PCDD/F-pitoisuudet (pg/g) sellutehtaiden sellussa.<sup>47</sup>

Kongeneeri	Tehdas M		Tehdas O		Kierrä- tysmassa	Tehdas P Kierrä- tysmassa
	Pehmeä	Kova	TMP	Sulfiitti/ valkaisematon		
2,3,7,8-TCDD	<0,5	<0,4	<1,1	<0,5	0,3	0,2
1,2,3,7,8-PeCDD	<0,7	<0,5	<1,2	<0,8	0,8	<0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,0	0,5	<1	<1,4	2,9	3,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,8	<0,7	<1	<1,4	1,6	1,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<8,5	2,1	<2,7	1,0	53	67
OCDD	<17	4,3	15	7	250	350
2,3,7,8-TCDF	0,4	0,3	<0,6	0,2	3,6	7,9
Σ 2,3,7,8-PeCDF	<0,4	<0,3	<0,6	<0,4	0,5	1,0
Σ 2,3,7,8-HxCDF	<0,5	<0,5	<1,3	<1	0,4	0,4
Σ 2,3,7,8-HpCDF	<1,0	<1,0	74	40	120	22
OCDF	<5,4	1,5	560	200	590	93
N-TEQ	0,2	0,1	1,3	0,6	4,2	3,7

sellun valmistuksessa päästöt vesistöön ovat huomattavasti pienentyneet 1980-luvun lopun tasosta.<sup>6</sup>

Päästöt suodakattiloista ovat pieniä.<sup>49-50</sup> Tutkimuksissa päästöt ovat olleet alle 0,1 ng TEQ (Eadon)/m<sup>3</sup> ja laitospäästöt alle 0,1 g TEQ (Eadon)/a. Suomessa kokonaispäästöt edellisten perusteella olisivat vuodessa alle 2 g TEQ (Eadon).<sup>2</sup>

Paperitehtaiden jätevesien puhdistuksessa syntyvä bioliete sisältää kloorattuja dioksiineja ja furaaneja. Biolietteen isomeerijakauma poikkeaa täysin yhdyskuntajätteen jakaumasta (taulukko 19).<sup>51</sup> Biolietteen kaksinkertainen toksisuus yhdyskuntajäteliitteeseen verrattuna aiheutuu tetraisomeerien määrästä.

Biolietteen polttaminen paperitehtailla on yleistä. Syntyvien kloorattujen dioksiinien ja furaanien määrä riippuu lietteen vastaavien yhdisteiden määrästä sekä polttotekniikasta.<sup>52</sup> Suomessa tehdyssä biolietetutkimuksessa polttokaasuista sekä lento- ja arinatuhkasta

Taulukko 18. PCDD/F-pitoisuudet efluenteissa (pg/g) ja painoväriinpoistolietteessä (pg/g).<sup>47</sup>

Kongeneeri	Tehdas N		Tehdas O		Tehdas P	
	Kuitu Pehmeä	Kova	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /valkaise maton/TMP	Ennen puh- distamoa	Puhdist. jälkeen	Liete
2,3,7,8-TCDD	–	<3,5	–	15	3	3,5
1,2,3,7,8-PeCDD	2,7	19	0,3	7,7	<3	11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	–	15	<3	7	<5	<5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	40	88	<3	280	<5	150
1,2,3,7,8,9-HxCDD	32	45	<3	140	<5	65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	340	890	7,6	880	<5	460
OCDD	370	2000	67	4400	34	2800
2,3,7,8-TCDF	10	<26	0,6	360	<2	170
1,2,3,7,8-PeCDF	5,7	–	–	14	<2	<2
2,3,4,7,8-PeCDF	1,9	1,4	–	19	<2	<2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	23	<43	27	2,3	<2	5,2
Σ HpCDF	<1	<1	820	890	<5	460
OCDF	–	–	5100	52	72	440

Taulukko 19. Yhdyskunta- ja biolietteen keskimääräisiä PCDD/F-pitoisuuksia.<sup>51</sup>

Kongeneeri	Yhdyskuntaliete		Bioliete	
	(pg/g)	(%)	(pg/g)	(%)
2,3,7,8-TCDD	1,1	0,018	56,0	7,67
1,2,3,7,8-PeCDD	4,9	0,082	–	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,9	0,082	–	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	31	0,516	47,0	6,44
1,2,3,7,8,9-HxCDD	20	0,333	–	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	910	15,2	–	0
OCDD	4400	73,3	30,0	4,11
2,3,7,8-TCDF	12	0,200	590,0	80,8
1,2,3,7,8-PeCDF	8,2	0,137	–	0
2,3,4,7,8-PeCDF	15	0,250	–	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	16	0,267	–	0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10	0,167	–	0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,3	0,055	–	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	15	0,250	–	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	110	1,83	7	0,959
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10	0,167	–	0
OCDF	400	6,66	–	0
I-TEQ	37,9		66,7	

löydettiin PCDD- ja PCDF-yhdisteitä ainoastaan lentotuhkasta (taulukko 20).<sup>53</sup> Neljän voimapaperitehtaan biolietetutkimuksessa todettiin arinatuhkan ja primäärisyklonituhkan PCDD/F-pitoisuudet kokonaisuuden kannalta merkityksettömiksi.<sup>52</sup> Samassa tutkimuksessa todettiin tuhkan PCDD/F-pitoisuuksien kasvavan niiden määrän lisääntyessä biolietteessä. Samalla havaittiin tuhkan sisältävän alle 1 % biolietteen 2,3,7,8-TCDD- ja 2,3,7,8-TCDF-pitoisuudesta.

Taulukko 20. Biolietteen poltossa syntyvän lentotuhkan PCDD/F-pitoisuuksia (pg/g).<sup>53</sup>

Kongeneeri	2,3,7,8-substituentteja	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3
$\Sigma$ TCDD	–	562	199	308
$\Sigma$ PeCDD	–	397	81	156
1,2,3,4,7,8-HxCDD	+	39	–	–
$\Sigma$ HxCDD	–	358	18	41
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	+	30	<10	<10
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	–	23	<10	<10
2,3,7,8-TCDF	+	428	273	386
$\Sigma$ TCDF	–	3072	1670	2269
1,2,3,7,8-PeCDF	+	122	37	55
$\Sigma$ PeCDF	–	707	369	491
$\Sigma$ HxCDF	–	141	<10	39

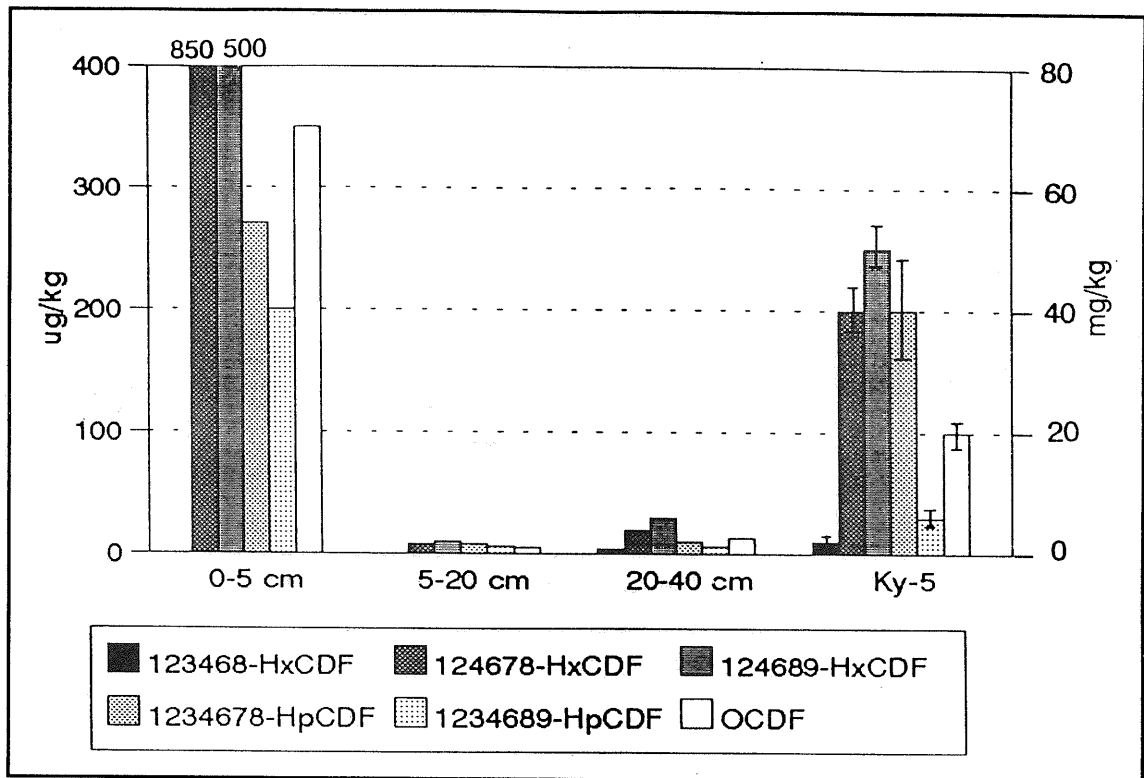
\* Bioliete sisälsi 1–4 % orgaanista klooria.

## 5.7 Sahateollisuus

Sahateollisuus on mekaanisen metsäteollisuuden suurin tuotannonala. Suomen sahoista suurin osa on kansallisia ja vain pieni osa on vientiä harjoittavia.<sup>48</sup> Sahoilla puun lahonsuojaukseen ja sinistymisen estoon on käytetty tri-, penta- ja tetrakloorifenolien seoksia, joita ovat olleet esim. kaupalliset pintasivelyaineet Valtti, Ventti ja lähinnä upotusallaskäyttöön tarkoitettu Ky-5. Puun suojaukseen käytettiin kloorifenolipitoisia ulkolaisia aineita eräillä sahoilla jo 1930-luvulla (Lignasan ja Dowicide)<sup>16</sup> ja 1940-luvulla aloitettiin kotimaisen Kymi-Kymmenen valmisteen, KY-5:n, tuotanto. Sen käyttö lisääntyi 1980-luvulle asti. Aineen tuotanto kiellettiin vuonna 1984 ja kloorifenolivalmisteiden käyttö vuonna 1988. Vuosien 1934–1988 välisenä aikana kloorifenolituotteita on käytetty Suomessa arviolta 30 000 tonnia. Eräiden arvioiden mukaan tästä määrästä ainakin puolet olisi joutunut maaperään.<sup>54</sup> Vuonna 1980 toimivista 8000 sahasta, joista 300 oli teollisesti merkittäviä (>500 m<sup>3</sup>/a sahattua puuta), 80 % käytti kloorifenoleita rutiinisti.<sup>16</sup> Sahoilla ja niiden ympäristöissä tehdyt tutkimukset ovat paljastaneet, että suojausaineita on käytetty ja varastoitu huolimattomasti.

Puunsuojauksessa 1980-luvun alussa käytetty vuosittainen kloorifenolimäärä on sisältänyt satoja grammoja "supermyrkyllisiä" dioksiineja ja joitakin kilogrammoja "supermyrkyllisiä" furaaneja.<sup>1</sup> Paljon suurempia määriä näitä saattaa muodostua sahapaloissa tai kloorifenolilla käsitellyn puun, sahausjätteen tai käsittelyaltaan pohjasakan poltossa. Käsitellyn puutavarajätteen polttaminen kuivaamon uunissa tai kuorikattilassa on ollut yleistä.

Ky-5:n pääkomponentit ovat kloorifenoli-isomeerit 2,3,4,6-TeCP, 2,4,6-TCP ja PCP (taulukko 4) sekä sivukomponentteina muita kloorattuja fenoleita, kloorattuja fenoksi-fenoleita (PCPP), kloorattuja difenyyliettereitä (PCPE) sekä kloorattuja dioksiineja ja furaaneja.<sup>18</sup> Klooratut dioksiinit ja furaanit ovat pääasiassa heksa-, hepta- ja oktakloori-kongeneereja: 1,2,3,4,6,8-, 1,2,4,6,7,8-, 1,2,4,6,8,9-heksakloorifuraani, 1,2,3,4,6,7,8- ja 1,2,3,4,6,8,9-heptakloorifuraani ja oktakloorifuraani sekä OCDD (taulukot 1 ja 21 sekä kuva 13).<sup>16, 12</sup> Kitunen on tutkinut viittä kotimaista sahaa, joista kolme oli isoa, yksi keski-ikäinen (20 v.) ja yksi uusi. Tutkittujen maaperien PCDF-pitoisuudet olivat noin 200 mg/m<sup>2</sup>. PCDF-kongeneerijakauma vastasi läheisesti vastaavaa Ky-5:n koostumusta.



Kuva 13. Ky-5:stä ja sahan maaperän eri syvyyksistä analysoituja valikoituja PCDF-kongeneereja.<sup>16</sup>

Taulukko 21. CP- ja PCDD/F-pitoisuuksia sahan maaperässä (μg/kg).<sup>16</sup>

CP		PCDD		PCDF	
PCP	390000	OCDD	6,2	OCDF	3,0
2,3,4,6-TeCP	730000	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	190
2,3,4,5-TeCP	2500	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	7,1	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0,005
2,4,6-TCP	19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,002	Muut HpCDF:t	140
2,3,6-TCP	<0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,1	1,2,3,4,7,8- ja	
				1,2,3,4,7,9-HxCDF	0,92
2,3,5-TCP	<0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,70	1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0,002
2,4,5-TCP	7500	Muut HxCDD:t	7,2	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,002
2,3,4-TCP	640	1,2,3,7,8-PeCDD	0,015	2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0,002
3,4,5-TCP	1200	Muut PeCDD:t	0,9	Muut HxCDF:t	110
2,6-DCP	<0,1	2,3,7,8-TCDD	0,002	1,2,3,7,8- ja	
				1,2,3,4,8-PeCDF	0,082
2,4-DCP	1200	Muut TCDD:t	0,089	2,3,4,7,8-PeCDF	0,58
3,5-DCP	0,13			Muut PeCDF:t	27
2,3-DCP	<0,1			2,3,7,8-TCDF	<0,002
3,4-DCP	24			Muut TCDF:t	0,30
N-TEQ			0,34	N-TEQ	2,3

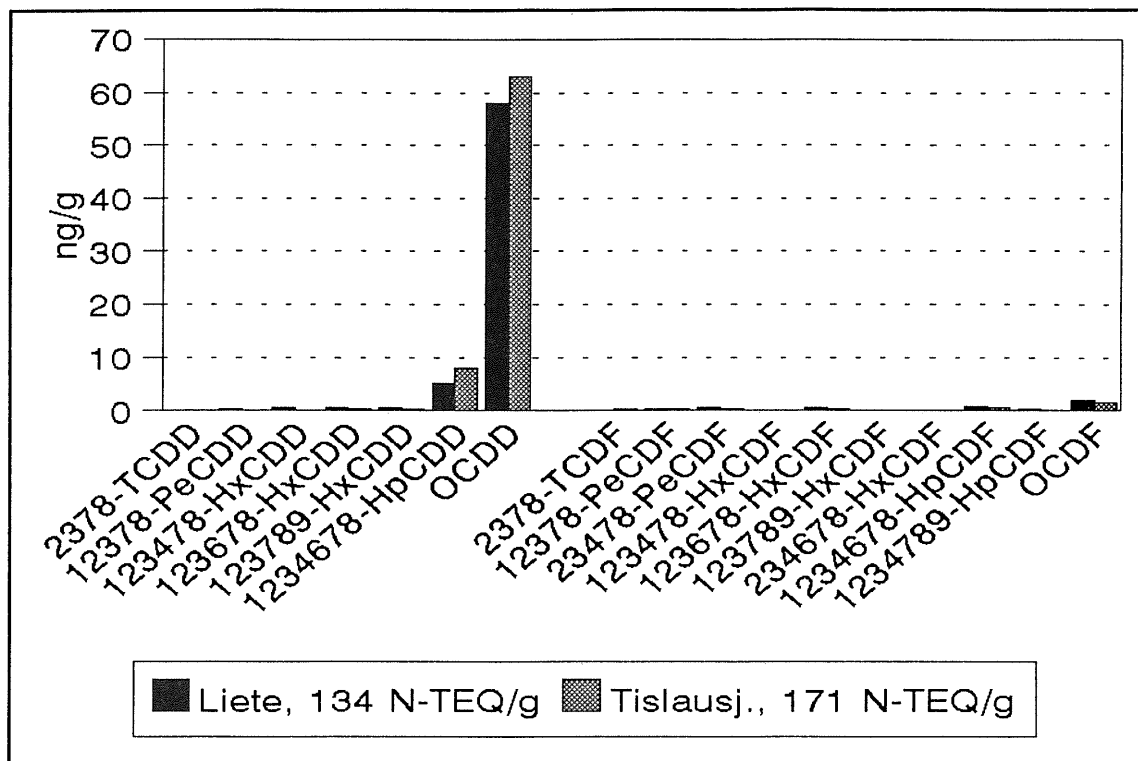
Maaperissä oli eniten korkeasti kloorattuja kongeneereja ja maiden toksisuusekvivalenttisuimmat vaihtelivat 1–5 ug/kg (Nordic).

## 5.8 Tekstiiliteollisuus

Tekstiiliteollisuuden jätevesien lietteiden on todettu sisältävän korkeita OCDD- ja HpCDD-pitoisuuksia (kuva 14). Tekstiiliteollisuuden jätevesiä vastaanottavan yhdyskun-



tajäteveden puhdistamon mädättämön lietteessä PCDD/F-pitoisuudet olivat 5–10-kertaisia normaalitasoon verrattuna.<sup>6</sup> Kongeneerijakaumista voidaan päätellä tekstiiliteollisuuden olevan dioksiinien ja furaanien päästölähde. Pentakloorifenolin on pitkään oletettu olevan dioksiinien ja furaanien lähde tekstiiliteollisuudessa (raa'an puuvillan käsittely), mutta varsinaiseksi lähteeksi on osoittautunut raa'an puuvillan valkaisuun käytetty pentakloorifenolilla kontaminoitunut natriumhypokloriitti.<sup>6</sup>



Kuva 14. Tekstiiliteollisuuden lietteen ja kuivapesulan tislausjäännöksen PCDD/F-kongeneerijakaumat.<sup>6</sup>

Kuivapesussa käytettyjä pesukemikaaleja ovat mm. perkloorietyleeni (PER), kloorifluorihilivedyt (CFC) ja petroli. Vertaamalla kuivapesuloiden tislausjäännöksistä ja efluensteista löytyneitä korkeita PCDD/F-pitoisuuksia kuivapesussa käytetyn perkloorietyleenin vastaaviin pitoisuuksiin sekä vertaamalla kuvan 14 kongeneeriprofiileja keskenään on päätelty, että tekstiilit sisältävät pieniä määriä dioksiineja ja furaania, jotka pääsevät uuttumaan ulos kuivapesussa (kuva 14).<sup>6</sup> Nämä yhdisteet syntyvät kloorifenoleista tekstiilien valmistusprosesseissa tai käytetyistä väreistä,<sup>55</sup> jotka saattavat sisältää korkeita HpCDD- ja OCDD-määriä. PCDD/F-yhdisteet ovat siis peräisin liasta ja vaatteiden "lisäaineista".<sup>5, 56</sup>

## 5.9 Moottoriajoneuvoliikenne

Moottoriajoneuvoliikenteessä syntyy kloorattuja dioksiineja ja furaaneja. Lähteitä ovat polttoaineiden puhdistavat lisäaineet ja lakaisuaineet (scavenger). Esimerkiksi lyijypitoisen bensiinin lakaisuaine sisältää mm. dikloorietaania ja lyijyttömän bensiinin, dieselöljyn ja moottoriöljyn lisäaineet klooriyhdisteitä. Marklundin tutkimusten mukaan lyijypitoisen bensiini sisälsi 63 ppm, lyijytön bensiini 14 ppm, dieselöljy (ei kaupallinen) 61 ppb ja moottoriöljy 290 ppm klooria.<sup>57</sup> Moottoriöljyjen on todettu myös sisältävän pieniä määriä PCDD-yhdisteitä.<sup>58</sup> Näitä lähinnä penta- ja oktakloorattuja yhdisteitä on löydetty moottoriöljyistä ppb-määriä.

Päästömittauksia on tehty yksittäisillä ajoneuvoilla sekä valituissa erityiskohteissa kuten liikennetunneleissa ja pysäköintihalleissa, joissa muiden päästöjen osuus on minimaalinen. Autojen pakokaasujen ja moottoriöljyn kloorattujen dioksiini- ja furaaniyhdisteiden isomeerijakauma muistuttaa läheisesti jätteenpoltossa syntyvää päästöjakaumaa.<sup>57, 59</sup>

Marklundin<sup>57</sup> ja Oehmen<sup>60</sup> tekemien mittausten perusteella (taulukko 22) lyijyttömän bensiinin PCDD- ja PCDF-päästöt olisivat 4–10 kertaa pienemmät kuin lyijyllisen bensiinin, ja raskas liikenne olisi tunnelimittausten perusteella tärkein yhdyskuntailman dioksiini- ja furaanilähde. Mittaustuloksia tarvitaan kuitenkin lisää ja lisäksi tulee selvittää dynamometrimittausten ja tunnelimittausten vastaavuutta sekä dieselpäästöjen analytiikkaa (Marklundin tutkimuksissa havaitsemisraja oli dieselöljystä 20-kertaa huonompi kuin bensiinistä).

Taulukko 22. Ajoneuvojen PCDD/F-päästöjä dynamometri- ja tunnelikokeissa.<sup>13</sup>

Polttoaine	Määritysmenetelmä	Päästöt	
		pg/km (Eadon)	pg/km I-TEQ
Lyijyllinen bensiini	Dynamometri	3,3 – 7,7	1,1 – 2,6
Lyijytön bensiini	Dynamometri	1,2	0,26
Bensiinikäyttöiset autot, keskiarvo	Tunnelimittaus		38 – 520
Diesel*	Dynamometri	–	–
Dieselajoneuvot, keskiarvo	Tunnelimittaus		720 – 9500

\* Pitoisuus alle määritysrajan (100 pg/l)

Mroueh on arvioinut henkilöautojen vuosipäästöiksi Suomessa 1–8 g I-TEQ.<sup>13</sup> Dieselajoneuvojen päästöt olisivat hyvin epävarman arvioinnin mukaan peräti 30–40 g I-TEQ/a.<sup>13</sup> Päästöt ovat kuitenkin koko ajan pienentyneet, koska puhdistavien lisäaineiden klooripitoisuutta on jatkuvasti alennettu ja lyijyllisen lakaisuaineita sisältävän polttoaineen myynti Suomessa on enää 4–6 % kokonaismyynnistä.

## 5.10 Yhdyskuntaliete

1980-luvun lopulla Hagenmaier oli löytänyt puhdistamolietteestä PCDD/F-yhdisteitä ja oletti suurien hepta- ja oktaklooridioksiinimäärien olevan peräisin pääosin pentakloorifenolista ja sen epäpuhtauksista.<sup>3, 5, 61</sup> Samoihin aikoihin Ruotsissa havaittiin teollisuusalueen ja maaseudun puhdistamojen dioksiini- ja furaanitasot "samoiksi".<sup>3, 5, 62</sup> Teollisuuden päästöt eivät siis yksin selitä yhdisteiden esiintymistä puhdistamolietteessä. Samassa tutkimuksessa todettiin lietenäytteiden PCDD/F-isomeerijakaumien muistuttavan polttoprosessien sedimentti- ja ilmanäytteisiin aiheuttamia profiileja.

Kotitalouksissa käytetyt pesuaineet saattavat sisältää natriumhypokloriittia. Rappen tutkimuksissa kuitenkin lika näytti synnyttävän PCDD/F-yhdisteitä ennemmin kuin pesuaine.<sup>63</sup> Rappe on tutkinut myös ihmisen ulosteiden merkitystä yhdyskuntalietteen dioksiini- ja furaanilähteenä.<sup>64</sup> Ulostet sisältävät pääasiassa 2,3,7,8-substituoituneita kongeneereja. Koska näiden pitoisuus on yleensä alhainen yhdyskuntalietteessä, eivät ne voi selittää yhdyskuntalietteen tasoja.

Yhdyskuntalietteen PCDD/F-yhdisteiden lähteiksi on esitetty kloorivalkaistua wc-paperia, ulosteita, ruokajätteitä, polttoprosesseja (hulevedet) ja teollisuuden prosessijätteitä. Tämänhetkisen käsityksen mukaan tekstiiliteollisuus ja sieltä lähtöisin oleva

pentakloorifenoli aiheuttaa suurimman osan yhdyskuntalietteen dioksiineista (kpl 5.8). Öbergin tutkimukset ovat osoittaneet, että liete voi olla myös primäärilähde (kpl 4.1.1).<sup>9</sup>

Suomessa syntyy puhdistamolietettä noin miljoona m<sup>3</sup> vuodessa, joka vastaa kuiva-aineena 150 000 tonnia.<sup>3</sup> Puhdistamojen lietteissä kongeneerit OCDD ja HpCDD vallitsevat (taulukot 19 ja 23). Suomalaisissa puhdistamolietteissä PCDD/F-pitoisuudet ovat monia teollisuusmaita alhaisempia vastaten 6–18 pg N-TEQ/g tai Eadon-järjestelmässä 0,3–4 pg/g.<sup>3</sup> Suomalaispuhdistamoiden keskinäiset pitoisuudet ovat samansuuruisia lukuunottamatta Oulun puhdistamon muista poikkeavia moninkertaisia heksa-, hepta- ja oktakloorattujen furaanien pitoisuuksia sekä Lahden Ali-Juhakkalan pentakloorattujen furaanien pitoisuuksia. Oulun tulokset jätettiin pois taulukosta 23. Oulun poikkeavia tuloksia on selitetty mm. runsailla teollisuuspäästöillä.<sup>3</sup> Suomalaisissa lietenäytteissä ei ole todettu 2,3,7,8-TCDD:tä.

Taulukko 23. Eri maiden puhdistamolietteiden PCDD/F-pitoisuuksia (ng/kg).<sup>3</sup>

Kongeneeri	Länsi-Saksa	Yhdysvallat		Ruotsi		Suomi <sup>a</sup>
		Sodus	Suracuse	Bälinge	Henriksdal	
2,3,7,8-TCDD	<10			0,7	<0,5	–
TCDD	<10–370	7200	<150	31	<7	4–16
PeCDD	<10–9000	<400		40	100	75–160
HxCDD	150–2900	300	2100	77	150	80–130
HpCDD	700–13200	900	6300	1500	1200	290–640
OCDD	2500–51100	7600	60000	9100	7400	1300–2700
TeCDF	<10–900	<120	<150	23	35	4–17
PeCDF	<10–1800	<50		26	48	2–23 <sup>b</sup>
HxCDF	<10–1700	<55	<400	47	93	14–42
HpCDF	90–2900	<65	<1000	160	290	170–330
OCDF	80–3000	<100	1300			80–210

<sup>a</sup> Helsingin Kyläsaaren ja Viikin, Espoon Suomenojan, Lahden Ali-Juhakkalan, Tampereen Viinikanojan, Hausjärven Oitin sekä Ruoveden puhdistamot

<sup>b</sup> Lahden Ali-Juhakkalan selvästi muista poikkeava pitoisuus jätetty pois (100 ng/kg)

## 5.11 Muut päästölähteet

Useat PCDD/F-lähteet ovat erilaisten tasemittausten perusteella vielä tuntemattomia. Tärkeimpiä vaikeasti arvioitavia päästölähteitä ovat tulipalot, kuten kaatopaikka-, saha- ja PVC-palot. Kontrollioimattomassa palossa yhdisteiden epätäydellisessä palamisessa saattaa syntyä suuriakin määriä dioksiineja ja furaaneja (taulukko 24).<sup>65</sup> Metsäpaloissa ja muun käsittelemättömän puun poltossa syntyvien PCDD/F-yhdisteiden määrä ja toksisuus on hyvin alhainen.<sup>14, 66–67</sup>

Kaatopaikkapalot ovat Suomessa yleisiä. Voidaan arvioida, että vuosittain 350 kaatopaikkapalossa palaa 50 000 – 55 000 t jätettä.<sup>68</sup> Ruotsalaisten tutkimusten mukaan kaatopaikkapaloissa vapautuu merkittäviä määriä klooribentseenejä, polykloorattuja dioksiineja ja furaaneja, PAH-yhdisteitä sekä muita orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä.<sup>69</sup> Ruotsalaisten tutkimusten perusteella voidaan arvioida Suomen kaatopaikkapaloissa vapautuvan vuosittain PCDD/F-yhdisteitä peräti 50–70 g N-TEQ.

Krematorioista pääsee ilmaan PCDD/F-yhdisteitä. Berliinin krematoriokaasuista mitattiin näitä yhdisteitä savukaasussa 8 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> ja kokonaispäästökseksi arvioitiin 19 000

Taulukko 24. PVC-palon jälkeiset PCDD/F-pitoisuudet lumessa (ng/m<sup>3</sup>).<sup>65</sup>

Kongeneeri	Etäisyys palopaikasta					
	10 m	100 m	300 m	600 m	1000 m	1500 m
2,3,7,8-TCDD	11	0,4	0,2	0,3	0,07	0,08
Σ TCDD	2740	67	19	27	16	6,1
1,2,3,7,8-PeCDD	89	6,0	0,8	1,9	0,5	0,4
Σ PeCDD	2520	118	24	44	18	9,8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	49	3,3	0,6	2,7	0,4	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	219	20	1,6	2,7	1,0	0,7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Σ HxCDD	2060	142	18	61	17	9,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	689	53	6,6	15	0,3	3,2
Σ HpCDD	1420	111	13	32	0,9	6,7
OCDD	592	52	7,0	9,6	6,3	3,6
2,3,7,8-TCDF	142	5,1	1,5	1,1	0,4	0,4
Σ TCDF	2150	97	26	34	12	10
1,2,3,7,8- ja 1,2,3,4,8-PeCDF	277	14	3,4	4,4	1,4	1,3
2,3,4,7,8-PeCDF	159	7,1	1,8	2,2	0,7	0,7
Σ PeCDF	3020	147	36	45	16	13
1,2,3,4,7,8/9-HxCDF	243	12	2,9	4,1	1,2	1,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	225	11	2,6	3,8	1,0	0,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	8,4	0,7	0,7	0,9	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	198	6,9	1,9	2,2	0,1	0,1
Σ HxCDF	2220	102	24	31	8,8	8,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3250	558	88	164	28	25
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83	19	3,5	4,9	0,6	2,0
Σ HpCDF	3570	717	113	200	32	35
OCDF	2,3	<0,3	<0,2	<0,2	3,4	2,2
N-TEQ	292	20	3,7	6,0	1,5	1,4

tuhkausesta 0,544 g I-TEQ/a.<sup>28</sup> Suomen PCDD/F-päästöiksi voidaan karkeasti arvioida edellisen ja 10 000 polttohautauksen perusteella noin 0,3 g I-TEQ/a.<sup>13</sup>

## 5.12 Yhteenveto

Suomessa poltetaan vuosittain yhdyskunta- ja ongelmajätettä noin 100 000 tonnia Turun yhdyskuntajätteen polttolaitosessa ja Ekokem Oy:n ongelmajätelaitoksessa. Ekokemin PCDD/F-päästöt, <0,3 g TEQ/a (Eadon), ovat alhaiset. Turun polttolaitos polttaa vuosittain 50 000 t yhdyskuntajätettä ja sen päästöt, 2–3 g TEQ/a (Eadon), ovat kymmenkertaistaiset Ekokemiin verrattuna. Päästöjä on tarkoitus alentaa huomattavasti vuoteen 1996 mennessä, jolloin uudet lupaehdot astuvat voimaan. Sairaalahäätteen PCDD/F-emissiot ovat 2–5 g TEQ/a (Eadon) ja fossiilisten sekä kiinteiden polttoaineiden vuosipäästöt ovat 2–3 g I-TEQ. Keskinäisessä vertailussa sairaalahäätteen päästöt ovat korkeat. Ruotsissa on mm. asetettu sairaaloiden jätepoltoissa syntyville päästöille raja-arvot, mutta Suomesta puuttuvat yksityiskohtaiset jätepolttomääräykset. Uusimpien jätepolttolaitosten PCDD/F-päästöt ovat alhaisia ja modernin tekniikan myötä esim. savukaasun päästötasoa 1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Eadon) 100-kertaisesti pienentämällä laskennallinen vuosipäästö pienenee tuhanteen osaan.<sup>68</sup>

Kaatopaikkapalot ovat merkittävin PCDD/F-lähteemme ja vuosipäästöt ovat 50–70 g N-TEQ. Liikenteen päästöt ovat myös merkittäviä. Henkilöautojen vuosipäästöiksi on arvioitu 1990-luvun alussa 1–8 g I-TEQ ja dieselajoneuvojen vieläkin enemmän. Päästöt ovat kuitenkin jatkuvasti pienentyneet polttoaineteknologian vuoksi. Metalliteolli-

suuden päästöt ovat korkeat ja Ruotsissa metalliteollisuus on luokiteltu erittäin merkittäväksi PCDD/F-yhdisteiden lähteeksi. Vuosipäästöiksi voidaan Suomessa karkeasti arvioida 9–21 g I-TEQ. Selluteollisuuden päästöt vesistöön ovat viime vuosina oleellisesti laskeneet Tirkkosen arvioinnista 30 g TEQ/a (Eadon). Kloorialkaliteollisuus on meillä ilmeisesti merkittävä päästölähde, sillä sen lietteistä ja savukaasujen suodattamista on löydetty Ruotsissa merkittäviä PCDD/F-pitoisuuksia. Kloorifenolipohjaisten puunsuoja-aineiden käyttö on aiheuttanut sahojen maaperän saastumisen PCDD/F-yhdisteillä. Tekstiiliteollisuus on aivan äskettäin todettu mahdolliseksi suureksi PCDD/F-lähteeksi.

## 6 EKOTOKSISUUS JA MYRKYLLISYYS

### 6.1 Yleistä

Suurin osa ja erityisesti aikaisemmat dioksiinien myrkyllisyystutkimukset on tehty myrkyllisimmällä kongeneerilla 2,3,7,8-TCDD. Lääketieteellisissä kokeissa on todettu 2,3,7,8-TCDD:n aiheuttavan ihmiselle ensisijaisesti ihosairauksia (klooriakne), hermostollisia sairauksia (peripheral neuropathies, väsymys, depressio ja persoonallisuuden muutokset) ja hepaattisia sairauksia (maksatulehdus, maksan laajentuma, epänormaalit entsyymitasot ja porphyria cutanea tarda).<sup>11</sup> Toissijaisia ovat olleet ruoansulatuskanavan toiminnan häiriöt, lipiditason epänormaalisuus ja häiriöt hengitys-, munuais-, sydän- ja verisuonitoiminnoissa.

### 6.2 Akuutti myrkyllisyys

Akuuteista 2,3,7,8-TCDD:n oireista näkyvin on klooriakne. Muita oireita ovat hermosto- ja sikiövauriot sekä vaikutukset sisäelinten, maksan, haiman, hengitysteiden, virtsateiden ja ruoansulatuksen toimintaan.

Jo kerta-annos aiheuttaa nopeasti maksan entsyymien induktion maksasoluissa olevien Ah-reseptorien välityksellä.<sup>70</sup> Dioksiini kiinnittyy maksasolureseptoriin ja kompleksi kulkeutuu solun tumaan aiheuttaen DNA:n kautta proteiinien synteesin muutoksen. Maksassa indusoituvia entsyymejä ovat mm. aryylihiilivetyhydroksylaasi (AHH) ja muut sytokromi P-450:een liittyvät entsyymit. Toksisuuden selittäminen tällä, yhtenä todennäköisimmistä mekanismeista, ja monella muulla mekanismilla on ollut vaikeaa. Kompastuskivenä on erityisesti eri lajien ja eläinkantojen suurten herkkyyssvaihtelujen selittäminen.

Painon lasku ja kuihtumissyndrooma näyttävät olevan primääri-ilmiöitä ja 2,3,7,8-TCDD:n vaikutus kohdistunee ruokahaluun.<sup>70</sup> Useat toksisuuden oireet saattavat johtua ruoan puutteesta, joten monet tähän asti primääreinä ajatellut vaikutukset voivat olla sekundäärisiä, jolloin riskinarviointia joudutaan arvioimaan uudelleen.

### 6.3 Pitkäaikaistoksisuus

2,3,7,8-TCDD ei ole mutageeninen eli ei aiheuta solun perimän muutoksia eikä ilmeisesti toimi syövän initiaattorina. TCDD lienee syövän promoottori eli edistää indusointineiden syöpäsolujen kehittymistä syöväksi. Reproduktiotoksisuus on myös osoitettu. Immunotoksisuus ilmenee mm. kateenkorvan atrofiana TCDD:nannon jälkeen.<sup>70</sup>

## 6.4 Epidemiologiset tutkimukset

Varsinaisia kontrolloituja epidemiologisia tutkimuksia ihmisillä on tehty yhtä poikkeusta lukuunottamatta vasta vuodesta 1979 lähtien. Vuosina 1937–1979 tehdyt 2,3,7,8-TCDD:lle altistuneiden ihmisten tutkimukset on tehty ilman altistumatonta kontrolliryhmää ja niitä voidaan pitää lähinnä lääketieteellisinä raportteina ei epidemiologisina tutkimuksina.<sup>11</sup> Suurin osa tutkimuksista on tehty kemian teollisuuden työntekijöillä, fenoksiherbisidejä ja kloorifenoleita käsitelleillä työntekijöillä sekä dioksiinionnettomuuksissa altistuneilla henkilöillä. Suomessa tehdyssä herbisidiruiskuttajien kohorttitutkimuksessa (2,4-D ja 2,4,5-T) ei todettu lisääntyntä syöpäriskiä.<sup>71</sup> Tutkimuksia vaikeuttavat kuitenkin monet rajoittavat tekijät kuten laajuus, otanta, altistus ja piilevyys. Tällä hetkellä Riihimäen alueella on alkamassa äidinmaitotutkimus, joka liittyy paikkakunnalla sijaitsevan ongelmajätelaitoksen dioksiinipäästöihin.

Tehtyjen epidemiologisten tutkimusten yhteenveto on seuraava:<sup>11</sup>

1. Altistuksen seuraus ilmenee joillakin ihmisillä klooriaknena, joka saattaa olla pitkään pysyvä.
2. Akuutit lääketieteelliset seuraukset altistumisesta dioksiinisaasteelle teollisuusonnettomuuksissa ovat ääreishermoston sairaus, yleinen heikkous, sydän- ja verisuonisairaus, maksan toimintahäiriö ja epänormaalisuudet maksan entsyymeissä ja lipiditasoissa. Oireet voivat joillakin työntekijöillä olla pitkään pysyviä. Näiden terveysongelmien olemassaolosta ja laajuudesta ei vallitse selvää yhteisymmärrystä ja lisäksi ei ole olemassa selvää tietoutta matalien annoksien ihmisille aiheuttamista riskeistä (fenoksiherbisidit ja kloorifenolit).
3. Fenoksiherbisidien ja kloorifenolien on todettu eräissä tutkimuksissa liittyvän pehmytkudossarkoomaan, lymfoomaan, vatsa- ja nasaalisyöpään, mutta mitään seurausta ei ole täydellisesti varmistettu tai hylätty.

## 6.5 Toksisuusekvivalentti

Myrkyllisimmissä dioksiineissa ja furaaneissa klooriatomit sijaitsevat 2,3,7,8-asemassa. Korkeammin klooratut yhdisteet eivät ole yhtä myrkyllisiä ja yhdenkin kloorin siirtäminen 2,3,7,8-asemasta alentaa myrkyllisyyttä kolmella tai neljällä kertaluvulla.<sup>1</sup> Seosten myrkyllisyyden arviointiin on kehitetty lukuisia erilaisia ekvivalenttimuunnoskertoimia (TEF), joissa myrkyllisimmille kongeneereille on annettu suhteelliset lukuarvot verrattuna myrkyllisimpään, 2,3,7,8-TCDD:hen, jolle on annettu lukuarvo 1,0. Ekvivalenttikerroimien määrittämisessä pääpaino on pitkäaikaiskokeilla (karsinogeenisuus ...) ja akuutti in vitro -toksisuus varmistetaan in vivo -toksikologisilla kokeilla.<sup>11, 72-73</sup>

Muuttamalla eri kongeneerien toksisuudet 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenteiksi muunnoskerroimien avulla voidaan seoksen kokonaistoksisuus, toksisuusekvivalentti (TEQ), laskea yhteenlaskulla eli jonkin näytteen dioksiinitoksisuus (TEQ) on pitoisuuksien ja vertailukertoimien (TEF) tulojen summa. Toksisuusekvivalentti vastaa sitä määrää 2,3,7,8-TCDD:tä, jolla on sama myrkyvaikutus kuin näytteen sisältämällä PCDD/F-määrällä. Muunnoskertoimia on lukuisia ja tällä hetkellä yleisesti käytetyin on kansainvälinen ekvivalenttikerroinjärjestelmä (I-TEF). Pohjoismaissa käytetään myös usein Pohjoismaisia Nordic-kertoimia (N-TEF), jotka poikkeavat edellisestä vain yhden kongeneerin osalta (taulukko 25). Suomessa ja Ruotsissa on aikaisemmin käytetty myös paljolti Eadonin kertoimia. Eri kertoimien käyttö on hankaloittanut tutkimusten vertailua ja usein

lähdetietojen perusteella ei ole mahdollista siirtyä toiseen järjestelmään. Tällä hetkellä suuntaus on ollut yhdenmukaistaa käytäntöä ja siirtyä I-TEQ-järjestelmään.

Taulukko 25. Ekvivalenttimuunnoskertoimet International-, Nordic- ja Eadon-83-muunnosjärjestelmässä.<sup>13</sup>

PCDD/F	International	Nordic	Eadon-83
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,033
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,033
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,033
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0
OCDD	0,001	0,001	0
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,33
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,01	0,33
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,33
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0
OCDF	0,001	0,001	0

Kollektiiviseen toksisuuteen on kuitenkin syytä suhtautua kriittisesti, sillä esim. vaikutus maksasolureseptorin kautta ei ole välttämättä additiivinen vaan mm. heikompien myrkyjen on todettu suojaavan vahvemman vaikutukselta.<sup>70, 74</sup> Lisäksi melko vaarattomana pidetty OCDD on pitkäaikaistutkimuksissa todettu olevan 2,3,7,8-TCDD:n lähde ja sen TEF-kertoimeksi on arvioitu 0,009 aikaisemman 0,001 sijaan.<sup>74</sup> Kriittikki toksisuusekvivalenttien tieteellistä oikeellisuutta kohtaan on perustunut lähinnä seuraaviin suurimaksi osaksi toteutumattomiin vaatimuksiin:<sup>75-76</sup>

1. kongeneerien vaikutuksien tulisi olla additiivisia annosalueella
2. organotrooppisten ilmentymien tulisi olla identtisiä eri lajeilla relevanttiannoksilla
3. valitulla kongeneerilla annos-vaste-käyrien tulisi kulkea yhdensuuntaisesti toksikologisiin päätepisteisiin
4. eri kongeneereilla annos-vaste-käyrien tulisi kulkea yhdensuuntaisesti valittuun toksikologiseen päätepisteeseen
5. toksikokinetiikan täytyy olla identtistä tai huomioitua ekstrapoloitaessa lajien välillä
6. ekvivalenttikertoimia määritettäessä tulisi kiinnittää enemmän huomiota alhaisempiin annoksiin
7. alhaisilla annoksilla havaittujen vaikutusten tulisi olla samoja kuin korkeilla annoksilla

Useimmissa vielä 1980-luvun lopussa tehdyissä tutkimuksissa toksisuusekvivalenttimääritykseen tarvittava riittävä isomeeritietous puuttuu. Isomeerispesifisen tiedon puuttuessa voidaan käyttää matemaattisia malleja tai arvioida 2,3,7,8-substituoitujen isomeerien osuus isomeeriryhmästä taulukkotietojen perusteella (maa ja ilma).<sup>77-78</sup> TEF-kertoimia

on määritetty myös monille dioksiinien kaltaisille aineille kuten koplaanarisille PCB- ja PCDE-yhdisteille.<sup>73, 79</sup>

Toksisuusekvivalentteja on yksinkertaista ja helppoa käyttää lainsäädäntömielessä, mutta on syytä muistaa niiden olevan ristiriidassa monien farmakologisten ja toksikologisten peruseriaatteiden ja lakien kanssa. Ekvivalenttien käyttäminen on kuitenkin oikeutettua parempien menetelmien puuttuessa – kun rajoitukset tunnetaan.

## 7 DIOKSIINIEN RISKIT

### 7.1 Yleistä

Dioksiinien riskien arviointi ei ole helppoa lukuisten kongeneerien, joista myrkyllisimpienkään toksisuutta ei tarkalleen vielä tiedetä, yhdisteiden suuren kestävyuden ja rasvahakuisuuden vuoksi. Suuren rasvaliukoisuuden ja erittäin huonon vesiliukoisuuden takia ne kertyvät eliöiden rasvakudokseen ja ravintoketjun kautta erityisesti lihaa ja kalaa syöviin ravintopyramidin huipulla oleviin eläimiin. Elimistöstä dioksiinit poistuvat lähinnä vain ulosteen ja maidon kautta.<sup>70</sup> Aineet metaboloituvat elimistössä hitaasti ja ihmisellä puoliintumisajaksi on mitattu 5–7 vuotta.<sup>80</sup> Ihmisellä voi imetyksen aikana erittyä suuri osa elimistön rasvakudoksen dioksiineista.

Kaikkien ja erityisesti teollisuusmaiden ihmisten kudoksista voidaan löytää PCDD/F-yhdisteitä. Ihmisistä ja vain korkeimmista eläimistä, kuten kalasta ja imettäväisistä, on löydetty 2,3,7,8-substituoituja dioksiineja ja furaaneja.<sup>5</sup> Tavallisesti 2,3,7,8-TCDD:n pitoisuus on 3–8 ng/kg ihmisellä.<sup>11</sup> Yleisesti PCDD:n kloorisubstituution noustessa kasvavat pitoisuudet ja OCDD:n konsentraatio on 500–1000 ng/kg. PCDF-yhdisteet ovat yleensä penta-, heksa- ja heptakloorattuja ja niitä on vähemmän kuin 50 ng/kg. Rasvakudos ja maksa ovat tärkeimmät esiintymiskudokset. Lipofiilisyydestä ja pysyvyydestä johtuen ne korreloivat lipiditason kanssa. Rasvakudoksen kongeneerit ja niiden pitoisuudet ovat myös nähtävissä ihmisen maidon rasvassa. Lipidipohjainen veri ja rasvakudostasot korreloivat joillekin kongeneereille viimeisimpien tutkimusten perusteella.<sup>11</sup> 2,3,7,8-TCDD-taso nousee ihmisellä vanhetessamme 1 ng/kg vuosikymmentä kohti puoliintumisajan ollessa yli viisi vuotta.<sup>11</sup> Onnettomuus- ja työperäisaltistukset aiheuttavat rasvakudoksessa pitoisuustason µg/kg, kun normaalitaso on ng/kg tavallisessa väestössä. Rasvakudoksen yli 10 µg/kg ja veren 50 ng/kg PCDF-pitoisuus on yhdistetty ihmisillä havaittuihin akuutteihin vaikutuksiin ja "epävarmoihin" pitkäaikaisvaikutuksiin.

### 7.2 Ihmisen altistuksesta

Dioksiini, 2,3,7,8-TCDD, on voimakkain tunnetuista kemiallisista karsinogeneista.<sup>81</sup> Altistuminen dioksiineille mielletään usein tähän kongeneeriin, vaikka tilannetta pitäisi tarkastella kaikkien dioksiini- ja furaanikongeneerien kannalta. Dioksiineja ja furaaneja löytyy kaikkialta ja jokainen meistä altistuu näille yhdisteille joka päivä. PCDD/F-yhdisteiden määrät mm. Länsi-Saksan kaupunki-ilmassa ovat kohonneet vuosi vuodelta (taulukko 26), mutta yleensä 2,3,7,8-TCDD:n määrä on ollut alhainen. Kuitenkin Hampurin ilmasta sitä havaittiin 20 fg/m<sup>3</sup> vastaten 26 % I-TEQ-arvosta.<sup>91</sup> Iso-Britanniassa on tehty laaja koko maata kattava maaperän dioksiini/furaani-selvitys.<sup>92</sup> Muita tutkimuksia on tehty mm. Länsi-Saksassa ja Yhdysvalloissa (taulukko 27). Meijerituotteet ovat ihmiselle päälähde altistuksessa ja lisäksi PCDD/F-yhdisteitä saattaa joutua tuotteiden joukkoon vähäisiä määriä pakkausmateriaaleista (taulukko 28).<sup>97–98</sup> Suomalai-



nessa tutkimuksessa todettiin, että säilytettäessä maitotölkkejä kahden viikon ajan viileässä kohoaa lehmän maidon TEQ-pitoisuus 30 % (29 pg/l → 38 pg/l).<sup>99</sup>

Taulukko 26. PCDD/F-pitoisuuksia (fg I-TEQ/m<sup>3</sup>) kaupunki-ilmassa.

Paikka	Pitoisuus	Viite/vuosi
Kalifornia	305	83/1988
Länsi-Saksa	245	84/1989
	204	85/1988
	153	86/1986
Ohio	103	87/1989
Uusi-Seelanti	71	88/1989
New-York	50	89/1989
Indiana	17	90/1989

Taulukko 27. 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (ng/kg) maaperässä.

Paikka	Pitoisuus	Viite/vuosi
Iso-Britannia	<0,5–2,1	92/1989
Länsi-Saksa	2,4	10/1987
Yhdysvallat	1,0	93/1986

Taulukko 28. 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (pg/kg) maidossa.

Paikka	Lähde	Pitoisuus	Viite/vuosi
Länsi-Saksa	meijerit	8,4	94/1987
Länsi-Saksa	kauppatuotteet	37	95/1990
Iso-Britannia	maatilat	9	96/1989

## 7.3 Kerääntyminen ravintoketjuun

Ravintoketju on pääasiallinen dioksiini/furaani-lähteemme.<sup>11, 82, 97, 100</sup> Saamamme annoksen suuruutta voidaan arvioida fugastisella ravintoketjumallilla (FFC), joka perustuu yhdisteiden jakaantumisen ja biokerääntymisen arvioimiseen ravintoketjussa.<sup>97, 101</sup>

### 7.3.1 Kerääntyminen kasveihin

#### 7.3.1.1 Ilmastollinen laskeuma

Ilmastollisen laskeuman kasviin aiheuttamalle 2,3,7,8-TCDD-kontaminaation määrälle (CVD) Travis on johtanut yhtälön,<sup>97</sup> jonka perusteella käyttämällä mm. Rappen mittaamaa dioksiini- ja furaanipitoisuutta ilmassa, 0,02 pg/m<sup>3</sup> (taulukko 26), ja olettamalla 80 % sitoutumista hiukkasfaasiin,<sup>103</sup> CVD:ksi saadaan 22 pg/kg. Ihmisen saama pitoisuus on tällöin 18 pg/kg.<sup>82</sup>

### 7.3.1.2 Juuristo

PCDD/F-yhdisteet ovat erittäin lipofiilisiä. Koska ne sitoutuvat lujasti maaperään, on siirtyminen juuristoon ja kulkeutuminen kasvien nestevirtausten mukana erittäin pientä verrattuna ilman kautta ja maaperästä haitumisen kautta kasvin saamaan annokseen. Kasvin juuriston kautta saamaa 2,3,7,8-TCDD-pitoisuutta (CVR) voidaan arvioida kertomalla maaperän dioksiinimäärä siirtymää maa-kasvi kuvaavalla biokonsentraatiotekijällä, joka voidaan johtaa oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimesta.<sup>104</sup> Jos esim. maaperän 2,3,7,8-TCDD-pitoisuus on 1,0 ng/kg (taulukko 27), niin CVR on noin 4 pg/kg. Eräiden mukula- ja juurikasvien, kuten perunan ja porkkanan, on todettu absorboivan juuristoonsa dioksiineja.<sup>3</sup>

### 7.3.1.3 Ilmasta lehteen

Kasvien maanpäälliset osat absorboivat ilmasta dioksiineja ja siten mm. maaperästä haihtuneita dioksiineja. Travis ja Hattemer-Frey ovat johtaneet kaavan, josta kasvin ilmasta saamaa pitoisuutta (CVA) voidaan arvioida.<sup>105</sup> Olettamalla 20 % 2,3,7,8-TCDD:stä olevan höyryfaasissa ja PCDD/F-pitoisuuden olevan 0,02 pg/m<sup>3</sup> ilmassa (kpl 7.3.1.1) saadaan CVA:ksi 33 pg/kg.<sup>82</sup>

### 7.3.1.4 Kokonaismäärä kasvissa

Dioksiinien ja furaanien akkumuloituminen kasveihin voi tapahtua laskeuman, juuriston ja ilmasta lehteen siirtymisen kautta. Edellä esitetyn perusteella voidaan laskea ihmisen saavan hedelmistä ja kasveista 55 pg/kg 2,3,7,8-TCDD-altistuksen. Suurin osa, 60 %, aiheutuu ilma-lehti-kulkeutumisesta ja vain 8 % juuristokulkeutumisesta (taulukko 29).

Taulukko 29. 2,3,7,8-TCDD:n arvioitu pitoisuus (pg/kg) kasveissa.<sup>82</sup>

Kasvi	CVD	%	CVR	%	CVA	%	Σ
Rehu	22,3	37	4,1	7	33,0	56	59,4
Vilja	0	0	4,1	100	0	0	4,1
Altistunut sato	17,9	33	4,1	8	33,0	60	55,0
Suojattu sato	0	0	4,1	100	0	0	4,1

### 7.3.2 Kerääntyminen lihaan, maitoon ja kalaan

Eläimet altistuvat dioksiinille hengityksen kautta ja syömällä saastunutta rehua, jyviä tai maata sekä juomalla. Naudan maaperästä saama 2,3,7,8-TCDD-annos voi olla yli 20 % päivän kokonaisannoksesta (taulukko 30.)<sup>98</sup> Lihan ja maidon dioksiinipitoisuus voidaan arvioida kertomalla kaikkien altistuslähteiden dioksiinimäärä kemikaalispesifisellä ja lajispesifisellä biosiirtymäkertoimella.

Hyvää mallia PCDD/F-yhdisteiden kerääntymisen arvioinnille kananmuniin ei ole. Kananmunan rasvan on todettu sisältävän 2,3,7,8-TCDD:tä 0,2 pg/g.<sup>101</sup> Arvioimalla kananmunan rasvapitoisuudeksi 11 % voidaan kananmunan 2,3,7,8-TCDD-pitoisuudeksi arvioida 0,02 pg/g.<sup>82</sup>

Taulukko 30. Arvioitu liha- ja maitokarjan päivittäinen 2,3,7,8-TCDD-saanti (pg/-pv).<sup>82</sup>

Lähde	Nauta	% kaikesta	Lehmä	% kaikesta
Vesi	0,004	<0,01	0,004	<0,01
Ilma	3,2	1	3,2	0,3
Maa	74	29	173	20
Rehu	158	62	654	76
Vilja	20	8	29	3
$\Sigma$	256	100	859	100

Dioksiinit ja furaanit biokerääntyvät kaloihin ja kalojen alhainen kontaminoituneisuus on yleistä. Mittauksien puuttuessa voidaan pitoisuus kalassa laskea kertomalla veden dioksiinipitoisuus biokonsentraatiokertoimella (BCF). Kirjallisuudessa biokonsentraatiokertoimien arvoja 2,3,7,8-TCDD:lle on useita arvojen vaihdellessa muutamasta kymmenestä kymmeneen tuhansiin ja useimmat niistä perustuvat varsin lyhytaikaisiin laboratoriokeuksiin.<sup>82</sup> Travis ja Hattemer-Frey ovat määrittäneet pitkäaikaikokeilla 2,3,7,8-TCDD:n BCF-arvoksi 140 000 (steady state).<sup>106</sup> Käyttämällä tätä arvoa ja FFC-mallilla vedelle arvioitua 2,3,7,8-TCDD-pitoisuutta, 3 pg/l, voidaan arvioida kalan sisältävän 0,4 ng/kg dioksiinia.

## 7.4 Kerääntyminen ympäristöön

Kaiken kaikkiaan edellisten perusteella voidaan todeta fugastisella mallilla arvioitujen 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksien vastaavan melko hyvin ympäristöstä mitattuja pitoisuuksia (taulukko 31).

Taulukko 31. Arvioituja ja määritettyjä 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuksia (ng/kg) eri mat-  
riiseissa.

Faasi	Arvioitu (FFC)	Määritetty	Määr. viitteet/v.
Vesi*	0,003	–	
Ilma**	0,02	0,02	91/1987
Maa	0,96	0,96	93/1986
		0,84	91/1987
		<0,5–2,1	92/1989
Sedimentti	0,34	1,2	107/1987
Kala	0,38	0,40	106/1990
		0,22	108/1987
		0,13	109/1990
Rehu	0,06	<0,1	96/1989
Vilja	0,004	–	
Altistunut sato	0,06	0,01	100/1989
		<0,1	110/1988
Liha	0,20	0,15	100/1989
		<0,13	95/1990
Meijerituotteet	0,03	0,01	94/1987
		0,02	95/1990
		0,04	109/1990
Munat	0,02	0,02	100/1989

\* pg/l ja \*\* pg/m<sup>3</sup>

## 7.5 Ihmisen altistumisen laajuus 2,3,7,8-TCDD:lle

Ihminen saa taulukon 32 mukaan 99 % päivittäisestä 2,3,7,8-TCDD:stä ruoasta, erityisesti liha- ja karjataloustuotteista, ja keskimääräinen pitkäaikainen tavallisen amerikkalaisen väestön saanti on 35 pg/pv. Taulukko on saatu kertomalla eri lähteiden 2,3,7,8-TCDD-pitoisuudet yhdysvaltalaisen aikuisen kulutusarvoilla ja olettamalla, että TCDD absorboituu 100 %:sti suoliston kautta.<sup>82</sup> Lisäksi hengitetyn TCDD:n on oletettu absorboituvan 100 %:sti keuhkojen kautta.

Taulukko 32. Tavallisen väestön arvioitu keskimääräinen päivittäinen 2,3,7,8-TCDD-saanti Yhdysvalloissa.<sup>82</sup>

Lähde	Saanti (pg/pv)	Päiväsaanti (%)
Hengitys *	0,4	1,1
Vesi **	0,004	0,01
Maan nauttiminen ***	0,02	0,05
Ruoka $\Sigma$	34,4	98,8
Sato	1,2	3,4
Maito- ja meijerituotteet	8,0	23,0
Liha	18,0	51,7
Kala	6,7	19,3
Munat	0,5	1,4
$\Sigma$	34,8	100

\* aikuiselle arvioitu 20 m<sup>3</sup>/pv, \*\* 1,3 l/pv ja \*\*\* 0,02 g/pv

## 7.6 Ihmisen altistuminen PCDD/F-yhdisteille

Eläinten ravinto ja bioakkumulaatio tekevät ravintoketjusta tärkeimmän lähteen ihmiselle (>90 %).<sup>111</sup> Ihmisen (70 kg) ruokavaliosta saama PCDD/F-taustamäärä on ollut saksalaisissa tutkimuksissa 90 pg TEQ/pv ja 89 pg TEQ/pv, joista 2,3,7,8-TCDD:n osuus on ollut 29 %.<sup>101, 96</sup> Kanadalaisten ja japanilaisten annokset ovat olleet 107 ja 84 pg TEQ/pv muutettuna vastaamaan 70 kg ihmistä.<sup>110, 112</sup> Taulukosta 33 voidaan esim. laskea keskimääräiseksi päiväännokseksi 120 pg (I-TEQ), joka tekee 60 kg ihmisellä 2 pg/kg (I-TEQ) ja lapsilla moninkertaisesti tämän.

Kunnallisia jätteen polttolaitoksia on usein pidetty PCDD/F-yhdisteiden päälähteinä ja aiheesta on julkaistu monia tutkimuksia. Kansallisesti päästöt ovat enintään 4 % 2,3,7,8-TCDD:n kokonaispäästöistä (USA:n 130 polttolaitosta) ja paikallisesti ihmisen altistuminen on pientä verrattuna taustasta saatavaan annokseen (taulukko 34).<sup>82</sup> Päästöt ovat nykyisin 10 kertaa pienempiä kuin 1980-luvun alkupuolella.

2,3,7,8-TCDD:llä kontaminoituneille kaloille löytyy useita raja-arvoja. FDA suosittaa >25 pg/g sisältävän kalan käytön rajoittamista ja pitoisuuksissa >50 pg/g pidättäytymistä kalansyönniltä. EPA:n raja-arvo on paljon alhaisempi, 0,7 pg/g, ja Kanadassa raja-arvona ei hyväksytylle riskille on 20 pg/g.<sup>82</sup> EPA:n laajassa tutkimuksessa kalojen 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuskeskiarvo vaihteli teollisuusalueen arvosta 0,3 pg/g Isojen järvien alueen arvoon 2,3 pg/g (taulukko 35).<sup>108</sup>

Jos käytetään esimerkiksi melko yleisesti hyväksyttyä päiväannosta 700 pg (70 kg henkilö), ja vähennetään tästä kaikki muut lähteet kalaa lukuunottamatta eli 28 pg/pv (taulukko 32), niin raja-arvo saavutetaan mahdottoman tuntuisella 670 pg päiväkulutuksella.

Taulukko 33. Ihmisen altistuminen PCDD/F-yhdisteille eri maissa (pg/pv I-TEQ).

Reitti/Lähde	Hollanti	Iso-Britannia	Länsi-Saksa*
Ilma	3	–	–
Maa	0,25	–	–
Σ	3,2 (3 %)	–	–
Vihannekset	1,8–7	15	3,7
Öljykasvit	14	19	0,3
Vilja	–	5,3	–
Σ	18,4 (16 %)	39,3 (31 %)	4,0 (4,3%)
Porkkana	4,2	–	–
Liha	13	–	–
Kana	4,8 (+ munat)	5,6	–
Munat	–	4,6	4,2
Σ	22 (19 %)	42,2 (34 %)	27,7 (29,6%)
Maito	17	23	–
Juusto ja voi	26	12	–
Σ	43 (36 %)	35 (28 %)	28,5 (30,5 %)
Merikala	14	–	–
Makean veden kala	10	–	–
Kalaöljy	7,2	–	–
Σ	31,2 (26 %)	7,7 (6 %)	33,3 (35,6 %)
Kaikki yhteensä	118	125	93,5
Viite/vuosi	113/1991	114/1992	100/1989

\* Laskettu saksalaisten TEF-arvoilla

Taulukko 34. Päivittäinen PCDD/F-saanti (pg TEQ/pv) maksimaalisesti altistutetulle modernin MSW-laitoksen lähellä asuvalle ihmiselle.

Lähde	Päiväsaanti	% kaikesta	Viite
Tausta	92,8	99,1	82
Polttolaitos	0,7	0,9	115
Σ	93,6	100	

Taulukko 35. 2,3,7,8-TCDD:n saanti kaloista verrattuna taustasta saatavaan kokonaissaantiin.<sup>82</sup>

Lähde	Saanti <sup>a</sup> (pg/pv)	taustasta <sup>b</sup> (%)	Saanti <sup>c</sup> (pg/pv)	taustasta (%)
Urbaani (tausta)	2,1	6	5,0	14
Isotjärvet	14,9	43	36,0	102
Sellu ja paperi	6,0	17	14,6	42
EPA (suositus 0,7 pg/g)	4,6	13	11,0	31
FDA (suositus 25 pg/g)	162,5	464	392,5	1121

<sup>a</sup> keskimääräinen kulutus 6,5 g/pv<sup>108</sup><sup>b</sup> arvioitu päiväsaanti 35 pg (taulukko 32)<sup>c</sup> suurkanutus 15,7 g/pv<sup>108</sup>

## 7.7 Raja-arvojen asettamisesta ja riskien arvioinnista

### 7.7.1 Yleistä

Yleensä erilaiset suositukset ja ohjearvot perustuvat enemmän päästölähteisiin kuin altistumiseen. Dioksiiniriskien arvioinnissa täytyy tunnistaa lähteet ja päästöjen suuruus, yhdisteiden liikkuminen ja muuttuminen sekä ihmisen altistumisen suuruus.

Vaikka PCDD/F-kongeneerien väliset toksisuusvoimakkuudet vaihtelevat suuresti, niin in vivo- ja in vitro -kokeiden Ah-reseptorivälitysvasteet rakennneaktiivisuusvuorovai-  
kutuksissa (SAR) ovat vertailukelpoisia keskenään.<sup>116</sup> Tämän vuoksi toksisuusekvivalent-  
teja ja -kertoimia (TEF) sekä in vivo- ja in vitro -biotestejä voidaan käyttää yksittäisten  
kongeneerien ja seosten riskien arvioimiseen.

2,3,7,8-TCDD:n kroonisesti vaikuttava annos ihmiselle on edelleen tuntematon ja tästä  
johtuen eri maiden riskisuositukset vaihtelevat useita kertaluokkia. Esimerkiksi Ruotsissa  
vesakkoruiskuttajilla (1965–1976) ei ole havaittu normaalia enempää pehmytkudossar-  
koomaa eikä Hodgkin- tai non-Hodgkin-lymfoomaa vastoin Hardellin aikaisemmin  
esittämiä tuloksia.<sup>74</sup> Sevesossa altistuneilta on havaittu vain klooriaknetapauksia ja  
Missourin pahasti saastuneiden maiden aiheuttamat iho-oireet olivat uusintatutkimusis-  
sa kadonneet.<sup>74</sup>

Useita matemaattisia malleja on olemassa syöpäriskien (UCR) arvioimiseksi alhaisissa  
pitoisuuksissa ja yhteistä niille on konservatiivisuus eli ne liioittelevat karsinogeeniriskiä.  
EPA:n lineaarisessa ekstrapolointimallissa 2,3,7,8-TCDD:lle  $6,4 \times 10^{-12}$  mg/kg vuoro-  
kausiannos vastaa todennäköistä ylärajaa,  $10^{-6}$ , kohonneelle syöpäriskille.<sup>117</sup> Yksikköris-  
kierroin vuorokautta kohti on  $1,56 \times 10^5$  (mg/kg)<sup>-1</sup>.<sup>118</sup>

Altistumista pyritään yliarvioimaan (kesto, reitit, määrät...). Riski voidaan arvioida:

$$\text{Riski} = \text{yksikköriskierroin} \times \text{altistuminen} \times \text{ihmiseen adsorboitunut osuus}$$

Altistumislaskuissa käytettyjä lukuarvoja kuten kontaktimääriä, adsorptiokertoimia jne.  
on esitetty kirjallisuudessa. Kumulatiivinen riski saadaan laskemalla yhteen eri reittien  
aiheuttamat riskit. EPA:n mukaan hyväksyttävä riskiväli on  $10^{-4}$ – $10^{-7}$ .

EPA on esimerkiksi arvioinut veden sisältämän 2,3,7,8-TCDD:n aiheuttavan ihmiselle  
elinikäisessä altistuksessa taulukon 36 esittämät riskit.

Taulukko 36. 2,3,7,8-TCDD:n pitoisuus vedessä ja siihen liittyvä riski.<sup>119</sup>

Konsentraatio (pg/l)	Riski	Konsentraatio (pg/l)	Riski	Konsentraatio (pg/l)	Riski
0,13	$10^{-5}$	0,013	$10^{-6}$	0,0013	$10^{-7}$

Kaikille yhdisteille on mahdollista määrittää toksisuuspotentialiaali akuuteista tai kroonis-  
ta toksisuusmittauksista. Akuuttitoksisuutta käytetään lähinnä päämyrky-yhdisteiden  
seulontaan, mutta sen avulla voidaan myös arvioida yhdisteiden syöpäriskiä (UCR).<sup>120</sup>  
Pitkäaikaistoksisuutta arvioidaan usein hyväksyttävällä päiväannoksella eli ADI-arvolla,  
joka saadaan jakamalla useimmiten turvallisuuskertoimella 100 NOEL-arvo (ei havaitta-  
via haitallisia vaikutuksia vastaava taso). Kasvain ja lisääntymistoimintoihin perustuvien  
tutkimusten pohjalta 2,3,7,8-TCDD:n NOEL-arvoksi on määritetty 1 ng/kg pv.<sup>11, 121–122</sup>

Useimmissa maissa ADI-arvona käytetään 10 pg/kg pv ja pohjoismaisen työryhmän turvarajasuositus on 5 pg/kg pv (200-kertainen turvallisuuskertoimen).<sup>106, 121</sup>

Taulukosta 37 nähdään, että alhaisin vaikutustaso eläinkokeissa on välillä 0,1–1 ng TEQ/kg pv.

Taulukko 37. PCDD/F–vaikutustason määrittäminen herkimmillä lajeilla.

Vaikutus	Erittäin vähän tai ei ollenkaan vaikutusta herkimmillä lajeilla	Viite/vuosi
Entsyyminen induktio	3 ng/kg (rotta, apina)	123/1990
Akuuttitoksisuus	4,86 ng/kg (marsu)	124/1986
Krooninen toksisuus	1 ng/kg (rotta, maksatoksisuus)	125/1978
Immunotoksisuus	6 ng/kg pv (marsu)	126/1973
Lisääntymistoiminta	1–10 ng/kg (jyrsijät)	127/1979
	0,72 ng/kg pv (apina, kliininen)	128/1989
	0,12 ng/kg pv (apina, käytös)	
Karsinogeenisuus	100 ng/kg pv (rotta, carcinoma)	129/1991
	10 ng/kg pv (rotta, adenoma)	125/1978

Lisäksi viimeaikaiset vaikutusmekanismitutkimukset tukevat kynnystason olemassaoloa.<sup>106, 130–132</sup> Tämän alapuolella ei ole toksisia vaikutuksia. Ekstrapolointimalleja on arvosteltu, koska virheet alarajalla voivat olla erittäin suuria.<sup>133</sup> Käyttämällä toksikologisia ja epidemiologisia tietoja sekä yleisesti käytettyä turvakertoimaa 100 voidaan olettaa, että PCDD/F–yhdisteiden saanti 1–10 pg TEQ/kg pv koko eliniän ei ole terveydellisesti haitallista. Kaiken kaikkiaan vertaamalla tätä eri lähteistä arvioituun päiväsaantiin, 2–10 pg /kg pv, PCDD/F–päästöjä tulee vähentää.

## 7.7.2 Raja- ja suositusarvoista

Erilaisia raja-arvoja ja suosituksia ilman, maan ja veden hyväksyttävälle PCDD/F-pitoisuuksille esiintyy kirjallisuudessa lukuisia ja arvot vaihtelevat suuresti.

Käyttämällä multimediaksiirtymämalleja voidaan arvioida "hyväksyttäviä" PCDD/F-pitoisuuksia. FFC-mallin ihmisen eri lähteistä saama keskimääräinen 2,3,7,8-TCDD:n saanti on esitetty taulukossa 32. Jos käytetään ADI-arvoa 10 pg/kg pv (70 kg) ja arvioitua keskimääräistä päiväsaantia, 35 pg, maksimi hyväksyttävä päiväsaanti on 20-kertainen taustaan verrattuna. Kertomalla taustat FFC-mallissa 20:llä saadaan raja-arvot:

Ilma	0,40 pg/m <sup>3</sup>
Vesi	0,06 pg/l
Maa	0,02 µg/kg

Olettamalla ihmisen saamista PCDD/F–yhdisteistä 30 % olevan 2,3,7,8-TCDD:tä saadaan raja-arvot:

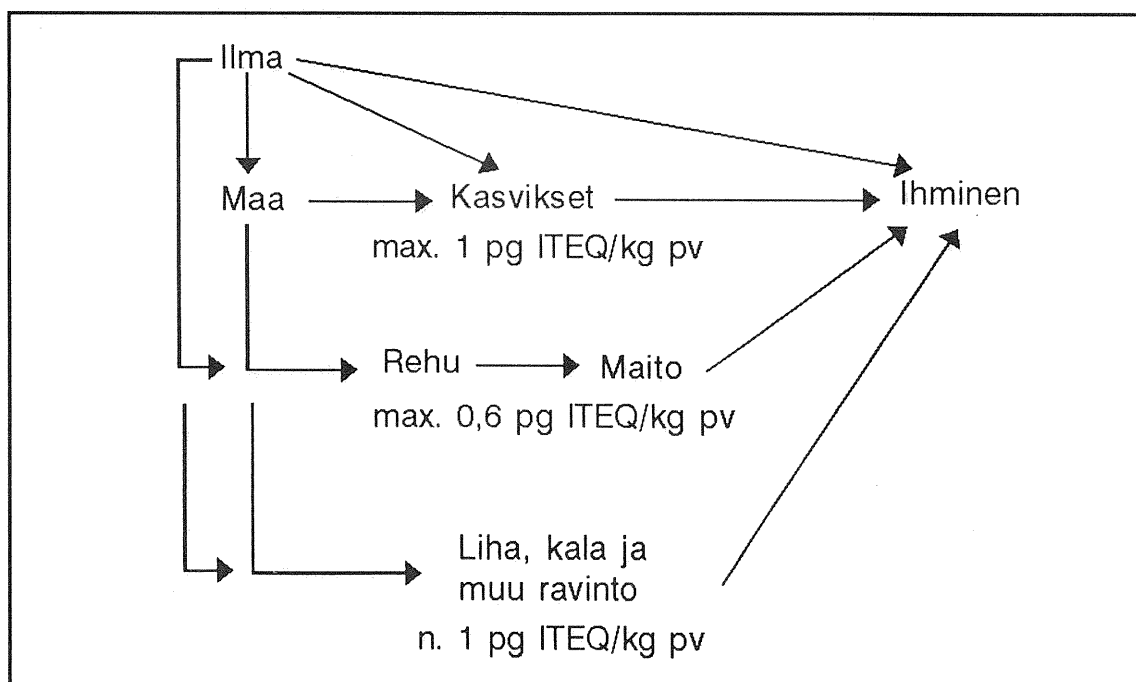
Ilma	1,33 pg/m <sup>3</sup>
Vesi	0,20 pg/l
Maa	0,07 µg/kg

Saksassa on parhaillaan menossa laadukas ympäristöpoliittinen dioksiiniohjelma, jonka päätavoitteista yksi on standardien ja ohjearvojen luominen arvioimalla ympäristöstä ihmiseen kohdistuvaa PCDD/F-riskiä. Reittijaottelu muistuttaa fugastista mallia, mutta

myrkyllisyyttä arvioidaan toksisuusekvivalentteina 17 myrkyllisimmän kongeneerin avulla. Siirtymäkertoimiksi arvioitiin:<sup>134</sup>

- a) maasta kasviin 0,01 maanpäällisille osille ja 0,1 maanalaisille osille (ng/kg kasvi / ng/kg maa)
- b) ilmasta kasviin (ng/kg kasvi / pg/m<sup>2</sup> pv) 0,4 kaalille sekä 0,2 ruoholle ja melkein kaikille lehdellisille kasviksille. Hedelmäpuille- ja pensaille kertoimiksi arvioitiin 0,01–0,02.
- c) ilmasta kasviin 0,026 (ng/kg kasvi / fg/m<sup>3</sup> ilma).
- d) ilmasta maahan 1 (ng/kg maa / pg/m<sup>2</sup> pv).
- e) rehusta maitoon 2 (ng/kg rasva / ng/kg kasvi).

Edellisen, kuvan 15 ja aikaisemmin esitetyn ADI-arvon perusteella saksalaiseksi kaupunki-ilmastandardiksi on ehdotettu 15 pg TEQ/m<sup>2</sup> pv ja 120 fg TEQ/m<sup>3</sup>. Selvitykseen pohjautuen Saksassa ehdotetaan seuraavaa luokitusta PCDD/F-pitoiselle maalle:<sup>135</sup>



Kuva 15. PCDD/F-yhdisteiden kulkeutuminen ihmiseen.<sup>134</sup>

- |                |  |
|----------------|--|
| 5 ng TEQ/kg    | <ul style="list-style-type: none"> <li>– ei rajoituksia maan käytölle</li> <li>– tavoitearvo &lt;5 ng TEQ/kg</li> </ul>  |
| 5–40 ng TEQ/kg | <ul style="list-style-type: none"> <li>– valppaustila</li> <li>– tutkimuksia ja mittauksia mahdollisesta dioksiinien altistuksesta (esim. maidon välityksellä)</li> </ul>                |
| >40 ng TEQ/kg  | <ul style="list-style-type: none"> <li>– saastelähteet identifioitava ja päästöt pyrittävä minimoimaan</li> <li>– viljelyrajoituksia</li> <li>– eläinten liikkumisrajoituksia</li> </ul> |
| >100 ng TEQ/kg | <ul style="list-style-type: none"> <li>– rajoituksia lasten leikkipaikoissa</li> <li>– pintamaan vaihto leikkipuistoissa ...</li> </ul>  |



>1 000 ng TEQ/kg – sama kuin edellä koskien koko asuma–aluetta

>10 000 ng TEQ/kg – samat kuin edellä riippumatta paikasta

Suomessa tullaan SAMASE-projektiin liittyen ehdottamaan PCDD/F-yhdisteillä saastuneen maan raja-arvoksi 500 ng I-TEQ/kg "teollisuusalueilla" ja soveltavaksi ohjearvoksi 20 ng I-TEQ/kg asuma- ja pohjavesialueilla.

Saksalaiset ovat myös asettaneet puhdistamolietteen PCDD/F-raja-arvoksi 100 ng TEQ/kg.<sup>135</sup> Lietettä saa levittää kolmen vuoden aikana korkeintaan 5 t/ha ka.

### 7.7.3 Ympäristömerkityksen vertaileminen

#### 7.7.3.1 Äkillisen myrkytyksen riski

Suhteellinen riski (Ri) voidaan laskea pitämällä päästömäärää altistumista kuvaavana tekijänä (Ex) ja käyttämällä myrkyllisyydelle LD<sub>50</sub>-arvoja tai LC<sub>50</sub>-arvoja:<sup>79</sup>

$$Ri = Ex \times Ef = Ex \times 1/\text{myrkyllisyys}.$$

Taulukosta 38 nähdään, että kloorifenolit ovat vertailluista yhdisteistä selvästi pahin riskiaine vesieläimille sellutehtaan alapuolella. Rh:n voidaan olettaa kuvaavan klooridesinfioidusta vesijohtovedestä ihmiselle aiheutuvaa suhteellista riskiä, jolloin suhteellinen akuuttiriski kloorifenolien ja PCDD/F-yhdisteiden välillä olisi 4000-kertainen.

Taulukko 38. Suhteellisia ihmisen (Rh) ja kalan (Rf) äkillisen kuoleman riskejä valkaisu- ja kloorifenolien neljälle yhdisteryhmälle valkaistua sellutonnin kohti.<sup>79</sup>

Yhdisteryhmä	Päästö (mg/t)	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	Rh (kg/t)	LC <sub>50</sub> (mg/l)	Rf (l/t)
Kloorifenolit	100 000	250	400	0,5	200 000
Aromaattiset kloorihiilivedyt	5 000	1 000	5	1,7	3 000
Kloroformi	20 000	900	22	2,0	10 000
PCDD/F (TEQ)	2x10 <sup>-3</sup>	25x10 <sup>-3</sup>	0,1	5x10 <sup>-6</sup>	400

#### 7.7.3.2 Syöntikelpoisuusriski

Syöntikelpoisuusriski (Rs) voidaan laskea päästömäärän, ravinto- ja terveysviranomais-  
ten antaman rajapitoisuuden (Cr) ja aineen biokeräytymiskertoimen (Bcf) avulla:<sup>79</sup>

$$Rs = Ex \times Bcf/Cr.$$

Kloorifenolit muodostavat suurimman riskitekijän kalojen syöntikelpoisuudelle sellutehtaan vaikutusalueella (taulukko 39).

#### 7.7.3.3 Pitkän ajan ympäristöriski

Riskiä voidaan arvioida päästökemikaalien rikastumisesta ravintoketjuun, jolloin dioksiinien ja aromaattisten kloorihiilivetyjen painoarvo kasvaa selvästi kloorifenoleihin verrattuna (taulukko 39). Suhteellinen ympäristöriski (Ry) voidaan laskea yhdisteen

biokerääntymiskertoimen, rikastumiskertoimen (Bmf) ja ihmisen suhteellisen riskin (Rh) avulla:<sup>79</sup>

$$R_y = B_{cf} \times B_{mf} \times R_h.$$

Taulukko 39. Suhteellisia ympäristöriskejä valkaisuliemen kolmelle yhdisteryhmälle valkaistua sellutonnaa kohti.<sup>79</sup>

Yhdisteryhmä	Päästö (mg/t)	Bcf	Cr (μ/kg)	Rs	Bmf	Rh	Ry x10 <sup>-3</sup>
Kloorifenolit	100 000	475	100	475 000	1,25	400	229
Arom. kloorihiilivedyt	5 000	36 000	2 000	90 000	11,8	5	2 124
PCDD/F	2x10 <sup>-3</sup>	240 000	50x10 <sup>-3</sup>	9 600	27,0	0,1	648

#### 7.7.4 PCDD/F-yhdisteiden saanti suomalaisista elintarvikkeista

Suurimman osan PCDD/F-yhdisteistä saamme ravinnon kautta. Yhdisteiden alhaiset pitoisuudet vihanneksissa ja marjoissa kaikkialla maailmassa johtuvat siitä, että kasvit eivät kerää niitä maaperästä.<sup>136-137</sup> Niitä on todettu hedelmissä melko korkeita pitoisuuksia.<sup>137</sup> Salaatin lievästi kohoavat PCDD/F-pitoisuudet johtuvat ilman kautta leviävästä laskeumasta Keski-Euroopassa.<sup>136</sup> Kaikista tutkituista ravintoaineista korkeimmat dioksiinipitoisuudet on todettu merikaloista.<sup>95, 121</sup> Kaikkialla maailmassa äidinmaidon dioksiinipitoisuudet ovat muuhun ravintoon nähden korkeita, 180–1100 pg TEQ/l.<sup>95</sup>

Suomalaisen lehmänmaidon dioksiini- ja furaanipitoisuudet ovat alhaiset verrattuna Keski-Euroopan teollistuneiden alueiden määriin (taulukko 40).

Kananmunien PCDD/F-pitoisuuksia on tutkittu vähän ja Suomen pitoisuudet ovat selvästi pienempiä kuin esim. Yhdysvalloissa ja Keski-Euroopassa.<sup>80, 138</sup> Kananmunien PCDD/F-pitoisuudet voivat kuitenkin vaihdella suuresti. Tämä johtunee siitä, että kanoille annettava rehu saattaa sisältää PCDD/F-kontaminoitunutta kalajauhetta.<sup>99</sup> Lihanäytteiden PCDD/F-pitoisuudet ovat erittäin alhaiset ja esim. Saksassa pitoisuudet naudanlihan rasvassa ovat olleet välillä <0,3–1,9 pg/g ja sianlihan rasvassa <0,1–0,29 pg/g.<sup>80</sup> Naudat ilmeisesti syövät runsaasti todella puhdasta tuorerehua, mikä ilmenee myös lehmänmaitonäytteiden alhaisissa dioksiinipitoisuuksissa. Sioilla dioksiinien ja furaanien kerääntymistä ei ehdi tapahtua ennen teurastusta ja lihan dioksiinipitoisuudet lienevät lähtöisin kalarehusta. Suomalaisessa ravinnossa dioksiinien ja furaanien päälähde on kala (taulukko 41). Silakka sisälsi puolet enemmän näitä yhdisteitä kuin kirjolohi, mutta yksinomaan silakkarehulla kasvanut kirjolohi kaksinkertaisen määrän kuin silakka.<sup>80</sup> 350 g silakkaa tai 175 g silakalla ruokittua kirjolohta päivässä vastaa pohjoismaisen päivittäisen PCDD/F-suosituksen ylärajaa, 350 pg/70 kg.<sup>121</sup> Näin runsaasti kalaa päivittäin syöviä lienee hyvin vähän. WHO:n koordinoiman äidinmaitotutkimuksen (1987) perusteella äidinmaito Suomessa sisältää vähemmän tai korkeintaan samassa määrin PCDD/F-yhdisteitä kuin Keski-Euroopassa keskimäärin.<sup>70, 80</sup> Helsinkiläisten äidinmaidossa oli PCDD/F-yhdisteitä 556, kuopiolaisten 480, ruotsalaisten 700, unkari-laisten 310 ja hollantilaisten 1200 pg TEQ/l.

Riskiryhmiä yhteiskunnassamme olisivat imeväiset ja runsaasti kalaa syövät. Rajat on tosin laskettu elinikäistä samansuuruista altistusta silmälläpitäin, jolloin merkitys imeväisten osalta vähenee. Kaiken kaikkiaan suomalaisen maidon, lihan ja kananmunien PCDD/F-pitoisuudet ovat alhaisia.

Taulukko 40. Maitonäytteiden PCDD/F-pitoisuuksien (pg/l) vertailu eri maiden kesken.<sup>80</sup>

Kongeneeri	Suomi	UK	UK*	Saksa	Ruotsi
2,3,7,8-TCDD	<10	9	81	7	<10
1,2,3,7,8-PeCDD	<10	16	42	25	<10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<10	–	–	11	–
1,2,3,6,7,8-HxCDD	47	32	63	39	–
1,2,3,7,8,9-HxCDD	28	10	16	14	<10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53	46	65	–	57
OCDD	120	230	322	–	87
2,3,7,8-TCDF	19	8	21	25	<10
1,2,3,7,8-PeCDF	<10	5	12	7	–
2,3,4,7,8-PeCDF	14	32	244	49	42
1,2,3,4,7,8-HxCDF	21	17	55	32	<10
1,2,3,6,7,8-HxCDF	22	12	36	28	<10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<10	8	17	<10	<10
2,3,4,7,8,9-HxCDF	20	12	29	25	<10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50	20	17	–	<10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	26	<10	–	<10
OCDF	16	41	78	–	<10
N-TEQ	29	45	251	–	32

UK = Yhdistynyt kuningaskunta  
\* voimakkaasti saastunut alue

Taulukko 41. Suomalaisten muna-, nauta-, sika-, silakka- ja kirjolohinäytteiden PCDD/F-pitoisuudet. Pitoisuudet ilmoitettu pg/g rasvassa paitsi muna<sup>a</sup> (pg/g tuorepainossa).<sup>80</sup>

Kongeneeri	Muna <sup>a</sup>	Muna	Nauta	Sika	Silakka	Kirjolohi
2,3,7,8-TCDD	0,004	0,05	<0,5	<0,2	0,09	<0,05
1,2,3,7,8-PeCDD	0,041	0,52	<0,5	<0,2	0,26	0,13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,001	<0,05	<0,5	<0,2	0,22	<0,05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,119	1,49	<0,5	<0,2	0,23	<0,05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,082	1,03	<0,5	<0,2	0,06	0,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,184	2,31	1,5	0,63	0,34	0,10
OCDD	0,677	8,47	3,0	2,53	1,84	0,23
2,3,7,8-TCDF	0,064	0,81	0,20	0,74	0,80	0,33
1,2,3,7,8-PeCDF	0,061	0,76	<0,5	<0,2	0,13	0,11
2,3,4,7,8-PeCDF	0,016	0,19	<0,5	0,30	1,08	0,72
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,083	1,03	<0,5	0,27	0,11	<0,05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,087	1,08	<0,5	0,28	0,11	<0,05
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,001	<0,05	<0,5	<0,2	<0,05	<0,05
2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,127	1,58	<0,5	<0,2	0,12	0,08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,169	2,31	<0,5	<0,2	0,12	0,06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0,001	<0,005	<0,5	<0,2	<0,05	<0,05
OCDF	0,032	0,39	<0,5	<0,2	0,08	<0,05
N-TEQ	0,124	1,55	<0,2	<0,1	0,94	0,53

## 8 SAASTUNEIDEN ALUEIDEN KUNNOSTUKSESTA

### 8.1 Yleistä

Saastuneiden alueiden suuri määrä maailmassa on 1980-luvun lopusta lähtien lisännyt erilaisten kunnostusmenetelmien kehittämistä ja siirtymistä haittavaikutusten estämisestä varsinaiseen kunnostukseen. PCDD/F-pitoisia maita on eristetty erilaisin tekniikoin ja mm. Volgermeerpolderin erittäin saastuneen kaatopaikan kunnostuksessa käytetään ja kokeillaan erilaisia pysty- ja pintaeristystekniikoita.<sup>139</sup> Stabilointia on laajasti kokeiltu Missouriissa, missä monet paikkakunnat ovat saastuneet 2,3,7,8-TCDD-pitoisen jäteöljyn levityksen seurauksena.<sup>140-141</sup>

Kunnostuksen tavoitteena tulee olla saasteaineiden poisto käyttämällä taloudellisesti parasta käyttökelpoista tekniikkaa.<sup>142</sup>

PCDD/F-jätteiden hävittämisessä lämpökäsittelymenetelmien kehittäminen on ollut etusijalla. Termisten menetelmien käyttöä dioksiini- ja furaanijätteen hävittämiseen rajoittaa erityisesti suuri energiantarve ja siten suuret hävittämiskustannukset, koska dioksiinit hajoavat erittäin korkeissa lämpötiloissa. Menetelmiä on pyritty parantamaan monilla energian talteenottotekniikoilla.

Dioksiini- ja furaanipitoisia jätteitä voidaan polttaa Suomessa Ekokem Oy:n molemmilla polttolinjoilla 3 t/h muun ongelmajätteen kanssa.<sup>143</sup> Kemiallisista menetelmistä alkaliseen dekloraukseen perustuvat kaliumpolyetyleeniglykolaattimenetelmät (KPEG) sopivat saastuneiden maiden ja lietteiden puhdistamiseen ja siten esimerkiksi puunsuojausjätteen hajottamisen ympäristöystävällisemmiksi suolaseoksiksi.<sup>144, 74</sup> Valkolahottajasien soveltuu vaikeasti hajoavien kloorattujen aromaattisten yhdisteiden hajottamiseen ja USA:ssa se luetaan lupaavimpien käsittelymenetelmien joukkoon.<sup>145-146</sup> Lahdessa Rauma-Repolan alueella vuonna 1992 alkaneesta lahottajasienellä käsitellyn kloorifenolimaan kompostoinnista on saatu hyviä tuloksia ja menetelmä näyttää sopivan olosuhteisiimme talvesta huolimatta. Erilaisia menetelmiä kehitetään koko ajan ja seuraavassa esitetyt käsittelymenetelmät liittyvät mm. EPA:n PCDD/F-jätteiden hävittämisteknologian kehittämisohjelmaan.<sup>147-148</sup>

### 8.2 Termiset menetelmät

#### 8.2.1 Rumpu-uunit

Pyörivällä rumpu-uunilla tehty hävittäminen on erittäin yleistä ja hallittua. Kunnostukseen soveltuvat paremmin kohteita kiertävät siirrettävät laitteistot kuin kiinteät käsittelylaitokset. EPA:n kehittämä "siirrettävä polttosysteemi" (MIS) on osoittautunut erittäin hyväksi sekä kiinteiden että nestemäisten jätteiden hävittäjäksi. Syöttönopeus on pystytty nostamaan yli kahteen tonniin tunnissa.<sup>148</sup> Kuljetettavan polttolaitoksen hajotusteho (DRE) on ollut  $\geq 99,9999$  %, vaikka matriisi on saattanut sisältää jopa 1 % 2,3,7,8-TCDD:tä.<sup>74, 149</sup> Laitos koostuu neljään rekka-autoon rakennetuista yksiköistä. Ensimmäisessä autossa sijaitsee rumpu-uuni, toisessa jälkipoltin, kolmannessa vesitankki, sähkösuodatin sekä alkalinen kaasupesuri ja neljännessä monitorointi- ja kontrollilaitteistot. Ensimmäisessä polttouunissa käytetään 1000 °C lämpötilaa ja jälkipolttouunissa 1200–1300 °C lämpötilaa sekä 7 % happiylimäärää. Viipymäika ensimmäisessä uunissa on alle tunnin ja toisessa 2–3 sekuntia.

Yhdysvaltain ilmavoimilla on käytössään siirrettävä ENSCO-yhtiön kehittämä rumpu-uuni-polttolaitteisto.<sup>148, 150</sup> Syöttönopeus voi olla suurimmillaan 6,3 tonnia tunnissa hajotusteholla  $\geq 99,9999$  %.<sup>148</sup> Ensimmäisessä polttouunissa lämpötila voidaan säätää välille 540–980 °C ja toisessa 1100–1300 °C. Suodattimina toimivat kaksi peräkkäistä aktiivihiilisuodatinyksikköä.

## 8.2.2 Infrapunapolttot

Infrapunapolttotekniikkaa on käytetty dioksiinipitoisten maiden ja lietteiden puhdistamiseen. Yhtiön, Shirco Infrared Systems, menetelmässä primäärikammioita lämmitetään sähköisesti piikarbidisauvoista syntyvällä infrapunasäteilyllä.<sup>148</sup> Lämpötila voidaan säätää aina 1000 °C asti ja viipymäaika vaihtelee 10–90 minuuttiin. Jälkipoltto tapahtuu 1260 °C:ssa kahden sekunnin viipymällä. Yhtiöllä on mm. liikuteltavia malleja, joiden käsittelykapasiteetti on noin 10–45 kg/h. Menetelmällä on pystytty puhdistamaan 99,999996 % maata, jonka 2,3,7,8-TCDD-pitoisuus on ollut 227 ng/g.

## 8.2.3 Leijukerrospoltto

Poltossa leijukerroskattilan leijuvan kerroksen yläosaan syötetään saastunutta kiinteätä tai nestemäistä jätettä. Leijukerros lepää arinan päällä. Polttoaine (öljy) syötetään arinan yläpuolelta ja ilma johdetaan arinan alta. Riittävän viipymäajan jälkeen kiintoaines poistetaan jaksoittain leijukerroksen alaosaan ja palokaasut johdetaan kaasujen polttotilasta yleensä syklonin ja suodattimien läpi ulkoilmaan. Monilla teknisillä ratkaisilla on pyritty parantamaan leijukerroskattiloiden soveltuvuutta termisesti stabiilien PCDD/F-yhdisteiden hajottamiseen ja esim. Japanissa on vuodesta 1985 lähtien tutkittu yhdyskuntajätteen leijukerrospoltossa syntyvien PCDD/F-yhdisteiden vähentämismahdollisuuksia.<sup>151</sup>

Kalifornialaisen yhtiön, Ogden Environmental Services, laitteistolla voidaan päästä 800–1100 °C lämpötiloihin suurella ilmansyötöllä, jolloin korkeasti turbulenttiseen palamisvyöhykkeeseen on mahdollista syöttää kiinteää ja nestemäistä jätettä.<sup>148</sup> Kiinteillä aineilla viipymäaika on 30 minuuttia ja kaasuilla kaksi sekuntia. Jälkipolttoa ei ole. Syklonissa erotetun materiaalin kierrätyksellä parannetaan suurempien partikkelien puhdistumista. Laitteistolla on pystytty mm. tuhoamaan syöttönopeudella 180 kg/h 99,9999 %:sti maata, jonka PCB-pitoisuus on ollut 12 mg/g.

Yhtiöllä Waste-Tech. Services (WTS) on laitteisto, jossa on sekä primääri- että sekundääripolttokammio.<sup>148</sup> Primäärikammio rakentuu kahdesta samankeskeisestä päinvastaisesta kartiosta, joista sisempi on täytetty alumiinisilikaattitiilipartikkeleilla. Paineilman avulla ja erittäin tarkalla jätteen syötöllä sisempään kartioon saavutetaan 760–1200 °C lämpötila, jonka vaihteluväli saa olla ainoastaan kolme astetta. Sekundäärinen poltto tapahtuu kahden sekunnin viipymäaikana U-putkessa, jonka lämpötilaa voidaan säätää 900–1200 °C:seen.

## 8.2.4 Sähköpyrolyysi

Yhtiö Westinghouse Waste Technology Services on kehittänyt pyrolyysilaitteen, jolla päästään aina 1800 °C hajotuslämpötiloihin asti.<sup>148</sup> Laitteisto on suunniteltu käsittelemään päivässä 5–18 t kiinteää jätettä, joka saa sisältää korkeintaan 10 % orgaanista ainesta ja 25 % vettä. Kiintoaines otetaan sulana kuonana talteen ja jäädytetään lasimaiseksi massaksi. Poistokaasut käsitellään syklonilla, kangassuodattimella ja venturipesurilla.

Yhtiön J.M. Huber sähköisessä pyrolysaattorissa, AER (Advanced Electric Reactor), hienoksi jauhettu jäte johdetaan 2200 °C:sen grafiittityimen lävitse. Jäte eristetään reaktorin ytimeistä seinämien typpivirtauksella ja kerätään terässäiliöihin. Kaasujen puhdistus tapahtuu kaasutiiviisti kangassuodatuksella ja tämän jälkeen peräkkäisillä aktiivihilisuodattimilla. Menetelmällä on pystytty poistamaan 2,3,7,8-TCDD:stä yli 99,9682 % maasta, jossa sitä on ollut 113 ng/g.<sup>148</sup> Yhdysvaltojen ilmavoimien kokeissa maan 2,3,7,8-TCDD-pitoisuus aleni 240 ng/g:sta pitoisuuteen 0,04 ng/g (99,9833 %).<sup>152</sup> Syöttönopeus oli 17 kg/h.

### 8.2.5 Pyroplasma

Plasmapolttoon soveltuva laite löytyy yhtiöltä Westinghouse Waste Technology Services.<sup>148</sup> Nestemäinen jäte ruiskutetaan suoraan yli 5000 °C plasmakaareen, jossa molekyylit hajoavat atomeiksi. Poistokaasu, joka sisältää vetyä, hiilimonoksidia ja -dioksidia, typpeä, suolahappoa ja muita atomien uudelleen liittymisessä syntyviä yksinkertaisia yhdisteitä ja partikkeleita, neutralisoidaan lipeäpesussa. Plasmapoltto soveltuu lähinnä nestemäisten jätteiden käsittelyyn ja sillä voidaan käsitellä ongelmajätteitä aina 40 % kiintoainepitoisuuteen asti riippuen jätteen pumppauksen onnistumisesta sekä seulanlävistysominaisuuksista (200 meshiä). Rekka-autoon mahtuva siirrettävä laitteisto on olemassa ja sen jätteen käsittelykapasiteetti vaihtelee 8–11 l/min.

### 8.2.6 Termodesorptio/UV-fotolyysi

IT-yhtiö (The International Technologies Corporation) on kehittänyt dioksiinipitoisen maan käsittelemiseen termisen desorptio/UV-fotolyysi-menetelmän.<sup>148,152</sup> Saastunut maa laitetaan epäsuorasti lämmitettävään rumpu-uuniin 500 °C:seen. Höyrystyvät orgaaniset yhdisteet tuhotaan UV-säteilyllä jatkuvasti kiertävästä liuottimesta. Syöttönopeuksilla 9–45 kg/h on maan lähtötasosta 240 ng/g 2,3,7,8-TCDD:tä päästy <1 ng/g pitoisuuksiin.<sup>152</sup>

NCBC-yhtiön (The Naval Construction Battalion Center) laitteistolla on esimerkiksi alle 300 ng/g maata sisältäneen 2,3,7,8-TCDD:n pitoisuus pystytty alentamaan alle määritysrajan (0,1 ng/g).<sup>148</sup> Optimaalinen käsittelylämpötila oli 560 °C ja viipymäaika vaihteli 10–40 minuuttiin. Kaasupesussa syntyneen jäännösliuoksen dioksiinipitoisuudet olivat hyvin alhaisia.

## 8.3 Kemiaalliset menetelmät

Kemiaallisella hajottamisella eli detoksifikaatiolla myrkylliset yhdisteet pyritään hajottamaan kemikaaleilla "myrkyttömiksi" pienemmiksi yhdisteiksi tai alkuaineiksi. Hajottaminen perustuu hyvin spesifisiin reaktioihin ja rajoittaa sen käyttöä vain muutamalla yhdisteellä kontaminoituneelle maa-alueelle kerrallaan. Myös muut maaperän sisältämät ainekset saattavat olla ongelmallisia kokonaisuuden kannalta. Kemiaallinen kunnostus on yleensä nopeaa, jos kemikaalit ja saasteet saadaan hyvään kontaktiin toistensa kanssa.

### 8.3.1 Kaliumpolyetyleeniglykolaatti (KPEG)

Kalimhydroksidista ja polyetyleeniglykolista valmistetulla KPEG:llä voidaan kemiallisesti poistaa kloorattujen dioksiinien ja furaanien orgaanisia klooriatomeja ja tehdä niistä "myrkyttömiä" sekä helpommin hajoavia yhdisteitä klooriatomien sitoutuessa KCl-

suolaksi. Reaktiotuotteet eivät ole osoittautuneet myrkyllisiksi erilaisissa biotesteissä, joissa on tutkittu mm. yhdisteiden biokerääntymistä, mutaation aiheuttamiskykyä sekä muita haittoja nisäkkäille ja kaloille.<sup>144, 148</sup> EPA on esim. käsitellyt siirrettävällä KPEG-detoksifikaatiolaitteistolla 33 000 l puunsuojauksessa käytettyä kloorifenolipitoista kemikaalijätettä ja 30 000 l öljyistä liuotinjätettä, joiden 2,3,7,8-TCDD-pitoisuudet olivat suurimmillaan 120 ng/g ja muiden kongeneerien 125 000 ng/g.<sup>148, 153–154</sup> Puhdistetussa öljyssä dioksiinien ja furaanien määrä oli alle määritysrajan (pg/g). KPEG-käsittelyllä on 200 ng TEQ/g sisältävän lietteen pitoisuudessa päästy 99,98 % reduktioon.<sup>144</sup> Menetelmässä reaktiolämpötila vaihtelee 90–100 °C välillä ja käsittelyaika tunnista ylöspäin.<sup>153–154</sup> Kustannuksien on arvioitu olevan alle 10 % vastaavasta poltto-käsittelystä.<sup>154</sup>

### 8.3.2 UV-hapetus

Virontec-yhtiö on kehittänyt RADINOX-menetelmän, jossa saastuneen veden kemiallinen hapetus tehdään otsonilla tai vetyperoksidilla UV-säteilyn kanssa.<sup>148</sup> UV-säteilyllä katkotaan kemiallisia sidoksia, joihin hapettimesta syntyvät vapaat varautuneet hydroksyyli-ionit helposti liittyvät aiheuttaen hiili-hiili-sidosten katkeamisen ja hapettumisen.<sup>148, 155</sup> Hiilivedyistä syntyy hiilidioksidia ja vettä sekä kloorautuneista hiilivedyistä hiilidioksidia ja kloridi-ioneja. Menetelmällä on pystytty alentamaan veden PeCP-pitoisuutta 10 mg/l:sta 95 %. Loppu adsorboitiin aktiivihiihisuodattimeen.

### 8.3.3 Ylikriittinen hapetus

MODAR-yhtiön ylikriittisellä vesihapetuksella (SCW) pystytään hävittämään maassa ja vedessä olevia orgaanisia yhdisteitä.<sup>148</sup> Veden lämpötila ja paine on säädetty yli veden kriittisen pisteen, 374 °C ja 218 atm, jolloin orgaaniset yhdisteet hajoavat hiilidioksidiksi ja vedeksi. Ylikriittinen vesi on erinomainen orgaanisten yhdisteiden ja happikaasun liuotin, koska sen tiheys ja dielektrinen vakio ovat hyvin alhaisia eikä siinä ole vetysidoksia. Maaperätutkimuksissa 2,3,7,8-TCDD-pitoisuudet ovat alentuneet >99 % 100 ng/g tasosta. Vedestä saadut tulokset ovat myös erinomaisia. MODAR:in täyden mitta-kaavan laitteiston suunniteltu maksimi käsittelykapasiteetti on 95 000 l/pv.

## 8.4 Biologiset menetelmät

PCDD/F-yhdisteiden mikrobiologista hajottamista kenttäolosuhteissa on aikaisemmin pidetty lähes mahdottomana. Valkohomesieni, *Phanerochaete chrysosporium* on alustavasti pienessä mittakaavassa tehdyissä EPA:n in situ -maakokeissa ja nestemäisen jätteen reaktorikokeissa osoittautunut käyttökelpoiseksi vaikeasti hajoavien halogenoitujen aromaattisten yhdisteiden kuten PCDD/F:n ja PeCP:n hävitysmenetelmäksi.<sup>147–148</sup> Luonnossa esiintyvän sienen hajotuskyky pohjautuu sen erittämien entsyymien erittäin voimakkaaseen hapetuskykyyn. Lopputuotteina syntyy hiilidioksidia, vettä, humusta ja vapaata kloorikaasua, joka suurimmaksi osaksi sitoutuu maahan kloridina. Sienikasvusto kasvatetaan oljissa ja se sekoitetaan maa-aineksen kanssa. Ravinteiksi lisätään sokeria ja hiivaa. Kompostia ei käännetä, jotta sienirihmasto säilyy ja pääsee leviämään.

## 8.5 Eristämismenetelmät

### 8.5.1 Stabilointi

Koska PCDD/F-yhdisteet sitoutuvat aivan maan pintakerrokseen, saasteiden leviäminen voidaan parhaiten estää stabiloimalla in situ -käsittelyllä. EPA on testannut useita sementti- ja asfalttiseoksia ja todennut sementin olevan parempi sideaine kuin asfaltin, mutta vuotavan. Pienten partikkeleiden tehokas flokkaus ja kiinnipysyvyys saadaan käsittelemällä maa ensin kalsiumhydroksidilla ja sen jälkeen asfaltoimalla.<sup>147-148</sup>

### 8.5.2 Modifioidut savet

Teollisuusjätevesien PCDD/F-yhdisteet voidaan adsorboida regeneroitaviin savisuodat-timiin, joista ne voidaan irrottaa tetrahydrofuraanilla ja käsitellä esim. menetelmällä 8.3.3.<sup>147, 156</sup> Tutkittuja savityyppejä ovat alumiinihydroksimontmorilloniitti (HYDAL-savi), ketyylipyridiinimontmorilloniitti (CPC-savi) ja ketyylipyridiinialumiinihydroksi-montmorilloniitti (CPC-HYDAL-savi). Tutkimuksissa on todettu OCDD:n sitoutuvan voimakkaasti kolmeen edellä esitettyyn savityyppiin ja 2,3,7,8-TCDD:n HYDAL-saveen.

### 8.5.3 Vitrifikaatio

Battel-yhtiön kehittämässä in situ -vitrifikaatiossa (ISV) maaperän haitalliset aineet sulatetaan sähköenergialla tasaiseksi massaksi, josta jäähtyessään syntyy inerttiä ja pysyvää lasimassaa.<sup>148</sup> Vitrifikaatiossa kahden maahan kaivetun elektrodin välisen virran synnyttämän lämmön seurauksena maa sulaa, orgaaninen aines hajoaa ja epäorgaaninen aines hajoaa tai sulautuu nestemäiseen massa. Syntyvät kaasut kerätään ja puhdistetaan maan päällä.

### 8.5.4 Varastointi kaivoksiin

Kaivoksiin ja kuiluihin varastoinnissa on erityisesti kiinnitettävä huomiota paikan sijaintiin, kokoon, rakenteelliseen stabiilisuuteen ja kuivuuteen sekä saasteen pakkausta-paan. Matalat kalkkikivikaivokset ovat paljon parempia varastointipaikkoja kuin esim. syvät rauta- ja hiilikaivokset. Suomessa jyrkää graniittikallio olisi mahdollinen "väliva-rastointipaikka". Koska PCDD/F-yhdisteiden liikkuvuus on hyvin rajoittunutta, voidaan pakkaamisessa käyttää teräksisiä astioita tai muovisäkkejä. Polypropyleenisäkit ovat osoittautuneet kustannuksiltaan edullisiksi.<sup>147-148</sup>

## 9 ANALYTIikka

### 9.1 Analyyttisten menetelmien kehittyminen

PCDD/F-yhdisteiden analytiikka on kehittynyt viimeisen kolmenkymmenen vuoden aikana huomasti. Määritysrajat olivat 60-luvulla luokkaa mg/kg, 70-luvulla ng/kg, 80-luvulla pg/kg ja nykyisin tätäkin alhaisemmat. Menetelmien spesifisyys ja selektiivisyys on parantunut viimeisen kymmenen vuoden aikana. Aluksi kaasukromatografiset piikit koostuivat useista isomeereista ja vasta vuosina 1979-1980 voitiin selvästi määrittää



monet isomeerit kuten esim. 2,3,7,8-TCDD.<sup>157</sup> Vuoteen 1984 mennessä suurin osa PCDD/F-yhdisteistä oli kyetty syntetisoimaan ja kaikkien 2,3,7,8-substituoituneiden kongeneerien isomeerispesifiset määritykset tekemään korkean erotuskyvyn kaasukromatografialla (HRGC).<sup>158-159</sup>

Kaasukromatografeissa käytettiin vielä 1970-luvulla elektroninsieppausdetektoreita (ECD), jolloin monet muut klooriyhdisteet häiritsivät määrityksiä. Herkkä ja spesifinen dioksiinianalytiikka vaatii yhdisteiden erottamiseen sopivan kaasukromatografian lisäksi havaitsemiseen ja määrittämiseen soveltuvan massadetektorin (MS), jota ensimmäisenä 1970-luvulla käytettiin 2,3,7,8-TCDD:n määrittämiseen biologisesta matriisista.<sup>160</sup>

PCDD/F-analytiikka oli aluksi keskittynyt 2,3,7,8-TCDD:n määrittämiseen. Määrityksiä tehtiin mm. teollisuuskemikaaleista. Analytiikan oli kuitenkin pakko kehittyä siirryttäessä biologisiin näytteisiin (Vietnam ja Seveso) ja ryhdyttäessä analysoimaan ja tunnistamaan "tuntemattomia" PCDD/F-lähteitä, koska alhaisen määritysrajan lisäksi tarvittiin kongeneerispesifistä jakaumaa. Valitettavasti monista vielä 1980-luvun loppupuolella tehdyistä tutkimuksista puuttuu toksisuusarviointiin tarvittava isomeeritietous.

Nykyisin PCDD/F-analytiikka perustuu tietokoneistettuun HRGC-MS-tekniikkaan. Näytteiden esikäsittely on kehittynyt yleisistä uutto- ja puhdistusmenetelmistä yksityiskohtaisiin puhdistusjärjestelmiin kuten monikolonnikromatografisiin systeemeihin, jotka koostuvat hiiliadsorptiokromatografiasta ja korkean erotuskyvyn nestekromatografiasta (HPLC).<sup>161-162</sup> Selektiivisyyttä voidaan vielä parantaa käyttämällä korkean erotuskyvyn massaa (HRMS), MS-MS-tekniikkaa tai sofistikoituja puhdistusmenetelmiä.

## 9.2 Näytteiden ottaminen ja käsittely

Näytteiden ottamisessa ja käsittelyssä tulee noudattaa äärimmäistä huolellisuutta ja varovaisuutta.<sup>117</sup> Yleisesti näytteitä tulee ottaa pieniä määriä, jotta mahdollinen altistus minimoitaisiin. Hyvin saastuneilla alueilla tulee käyttää sopivaa suojavarustusta sekä näytteenottajille että välineille.<sup>163</sup> Yleensä suuri näyte jaetaan pienempiin osanäytteisiin homogenisoinnin jälkeen, koska ne ovat helpompia käsitellä, vähemmän kontaminoituvia ja vaativat vähemmän reagensseja ja liuottimia. Yleensä 100–1000 g ympäristönäyttemäärällä päästään määritysrajaan ng/kg. Näytemäärä 1–50 g riittää µg/kg-tasolle. Biologiset näytemäärät ovat paljon pienempiä (kudos). Näytteiden puhdistaminen voi lisätä tarvittavan näytteen määrää. Jos vaaditaan korkeaa määritystarkkuutta kuten juomavedellä (0,01 pg/kg), niin tarvittavat näytemäärät voivat kasvaa useisiin litroihin.

Näytteet otetaan tummennettuihin pulloihin PCDD/F-yhdisteiden fotolyysin ehkäisemiseksi. Näytteet maasta ja sedimenteistä otetaan pintakerroksesta teräksisellä näytteenottimella, jonka halkaisija on 6–7 cm ja syvyys 5–10 cm, tai lusikalla. Näytteitä otetaan useista pisteistä ja ne yhdistetään 500–1000 g kokoomanäytteeksi. Pintanäytteiden ottaminen tulipalojen jälkeen on tärkeää. Näytteet otetaan pyyhkäisytekniikalla käyttämällä adsorboivaa kangasta tai pumpulitukkoa märkänä tai kuivana. Näyteala vaihtelee 0,1–0,25 cm<sup>2</sup>. Vesinäytteiden näytemäärän tulee olla useita litroja. Suurempia määriä on mahdollista jo kentällä konsentroida sorbenttiin (XAD-2) ja tällä tekniikalla on pystytty analysoimaan pg/g-pitoisuuksia.<sup>164</sup> Ilmasta näytteitä otettaessa on mahdollista päästä alle 1 pg/m<sup>3</sup> määritystason suurella näytetilavuudella (jopa 1000 m<sup>3</sup>) ja käyttämällä lasikuitusuodattimia ja polyuretaanivaahtoa.<sup>165</sup> Silikageeliadsorptiolla ja lasikuitusuodatuksella on päästy samaan määritystasoon alle 100 m<sup>3</sup> näytetilavuuksilla.<sup>166</sup> Polttoaasuista näytteet (>1 m<sup>3</sup>) otetaan tavallisesti isokineettisesti ja partikkelit erotetaan lasikui-

tusuodattimeen tai lasivillaan. Kondensaatti kerätään jäädyttämällä ja loput haihtuvat yhdisteet kerätään esim. adsorbenttiin (XAD-2).

Näytteiden ja standardien kontaminoitumista tulee varoa. Näytteitä tulee esikäsitellä erillisessä tilassa. Muovimateriaaleja tulee välttää. Liuosten, reagenssien ja kaasujen tulee olla ehdottomasti puhtaita. Astioiden puhdistaminen ja jätteiden käsittely täytyy olla järjestetty lakien ja määräysten mukaiseksi. Näytteitä säilytetään viileässä (4 °C) ja pimeässä. Tummat pullot voidaan kääriä alumiinifolioon. Biologiset näytteet pakastetaan (<-20 °C). Vesinäytteet tulee aina analysoida nopeasti, sillä PCDD/F-yhdisteillä on taipumuksena adsorboitua sekä astian seinämille että hienojakoisiin partikkeleihin. Hienojakoiseen materiaaliin sitoutuneet yhdisteet erotetaan suodattamalla (0,45 µm Millipore) ja analysoimalla molemmat fraktiot erikseen.

## 9.3 Näytteiden preparointi ja puhdistus

### 9.3.1 Yleistä

Yhdisteiden uuttoa, puhdistusta ja lopullista erottumista kontrolloidaan varmistusnäytteillä, standardeilla ja nollanäytteillä, jotta varmistuttaisiin oikeasta saaliista ja eliminoidaisiin häiritsevät epäpuhtaudet. Esikäsitely vaihtelee liuotuksesta hajottamiseen hapolla tai emäksellä. Uutto- ja puhdistustekniikat vaihtelevat ja ne on usein "räätälöity" matriisiin ja haluttujen kongeneerien mukaan. Puhdistusvaiheessa häiritsevät yhdisteet pyritään poistamaan neutraaleissa olosuhteissa, jotta tutkittavat yhdisteet eivät hajoaisi eikä niitä pääsisi muodostumaan mahdollisista prekursoreistaan. Puhdistaminen tehdään adsorptio-, partitio- tai ekskluusiokromatografisesti. Isomeerit erotetaan kaasukromatografisesti ja tunnistetaan sekä määritetään massaspektrometrisesti. Isomeerit voidaan erottaa yhdestä kokonaisisomeerifraktiosta tai useasta erillisestä fraktiosta. Yhdisteiden analysointi korkean erotuskyvyn nestekromatografilla (HPLC) normaali- tai käänteisfaasijolla valmistetuista fraktioista on helpompaa ja soveltuu yksittäisten kongeneerien kuten 2,3,7,8-TCDD:n määrittämiseen. Yhdestä fraktiosta suoritettu PCDD/F-analyysi antaa näytteen täydellisen isomeeri- ja homologijakauman, joka auttaa esim. päästölähteiden etsinnässä (vrt. kpl 4.2).

### 9.3.2 Homogenisointi ja uutto

Epähomogeeniset näytteet tulee käsitellä homogeenisiksi sekoittamalla, jauhamalla ja seulomalla. Nestemäiset näytteet käsitellään tapauskohtaisesti ja ne uutetaan suoraan tai suodatetaan. Biologisten näytteiden annetaan sulaa ennen mahdollista jauhamista kuivausaineen kanssa (vedetön natriumsulfaatti).<sup>167</sup> Uutto tehdään tavallisesti ravistajilla, pyörittäjillä, Soxhlet-laitteistoilla tai sonikaattoreilla. Liuottimina on käytetty asetonia tai heksaania maanäytteille, heksaania tai dikloorimetaania nesteille ja tolueenia tai ksyleeniä tuhkanäytteille.<sup>107, 168-170</sup> Maito- ja rasvanäytteet uutetaan oksalaattisäyksen jälkeen etyylietterillä ja heksaanilla.<sup>107, 171</sup>

### 9.3.3 Näytteiden puhdistus

Uutteiden puhdistus tehdään yleensä kromatografisesti ja joskus joudutaan ensin rikkipollalla tuhoamaan häiritsevät yhdisteet kuten triglyseridit. Käytettävät kolonnit ovat sarja- tai sandwich-tyyppisiä, joiden pakkausmateriaaleja ovat piidioksidi, alumiinioksidi, diatomiitti tai kemiallisesti modifioitu adsorbentti (diatomiitti ja piidioksidi rikkihapon,

kaliumhydroksidin, cesiumhydroksidin tai hopeanitraatin kanssa).<sup>161, 168, 172–173</sup> Piidioksidi pidättää rasvaisia ja öljyisiä komponentteja kun taas alumiinioksidi vähemmän polaarisia yhdisteitä.<sup>174</sup> Alumiinioksidilla pakatuilla mikrokolonneilla voidaan uutteista poistaa klooribentseenit, PCB:t ja korkeasti klooratut difenyylietterit n-heksaaniliuokseen (2 % dikloorimetaania) ja tämän jälkeen voidaan PCDD/F-yhdisteet eluoida kolonnista 50 % dikloorimetaania sisältävällä n-heksaaniliuoksella. Kongeneerien 1,3,6,8-TCDD ja 1,3,7,9-TCDD sitoutuminen pakkausmateriaaliin on heikompaa, joten häviöitä voi syntyä.

Hiiliasorptiokromatografia monikolonnitekniikalla on parhaiten tutkittu ja tunnustettu PCDD/F-yhdisteiden erottamismenetelmä varsinkin monimutkaisia näytematriiseja tutkittaessa. PCDD/F-yhdisteet ja muut tasomaiset aromaattiset yhdisteet pidättyvät erittäin tehokkaasti hiilen pinnalle, josta PCDD/F-yhdisteet voidaan käänteiseluoida tolueenilla.<sup>161</sup> OCDD ja OCDF tarttuvat kaikkein lujimmin hiileen ja ovat vaikeimmin eluoitavissa. Kolonnityyppejä on erilaisia ja aktiivihiili (Amoco PX-21, Carbopack C ...) ja sen kantaja-aine vaihtelevat (polyuretaani, lasikuitu, diatomiitti, piidioksidi ...).<sup>175–176</sup> Menetelmä vaatii sekä välineiltä että tekijältä paljon ja se on pystytty rajoitetusti automatisoimaan.<sup>177</sup>

### 9.3.4 Eristäminen

Näyte konsentroidaan muutaman mikrolitran tilavuuteen ennen kaasukromatografiin injektointia. Konsentointi tehdään usein nestetyypellä tai suuremmista määristä rotavaporilla. Konsentrintikerroin voi olla  $>10^6$  ja haihtumisen estoaineena voidaan käyttää n-tetradekaania. Kaikista puhdistustoimenpiteistä huolimatta injektoitava näyte saattaa sisältää pieniä määriä häiriöitä aiheuttavia yhdisteitä kuten PCB- PCN- ja PCDE-yhdisteitä.

## 9.4 PCDD/F-yhdisteiden määrittäminen

Kaasukromatografilla voidaan tehdä isomeerinen tai homologinen PCDD/F-kongeneerien erotus. Homologien erottamiseen riittää matalan erotuskyvyn tekniikka (esim. pakatut kolonnit), mutta isomeerispesifisessä analytiikassa käytetään yleisesti HPLC- ja HRGC-tekniikoita. Korkean erotuskyvyn kaasukromatografiassa käytettävät kapillaarikolonnit ovat suoraan liitettävissä massaspesifiseen detektoriin. HPLC:n liittäminen massaspektrometriin ei ole yhtä helppoa ja yleensä useita näytefraktioita analysoidaan erikseen. HPLC:tä on käytetty matalan erotuskyvyn kaasukromatografian (LRGC) kanssa myös isomeerispesifisiin määrittäksiin.<sup>173</sup>

Nykyisin suurin osa PCDD/F-määrittämisistä tehdään HRGC-MS-yhdistelmällä käyttämällä joustavasta silikasta valmistettuja kapillaarikolonneja. Ostettavat kapillaarikolonnit ovat syrjäyttäneet itsevalmistetut lasikolonnit. Kolonneissa käytetään silikonipohjaisia polaarisia sekä poolittomia tai heikosti polaarisia sidottuja stationäärifaaseja. Kolonnien pituudet vaihtelevat 15–60 m:iin, halkaisijat 0,22–0,35 mm:iin ja faasipaksuudet 0,15–0,25  $\mu\text{m}$ :iin. Nopea homologien erotus tai alustava seulonta tehdään lyhyillä tai keskipitkillä poolittomilla kolonneilla (SE-54 ja DB-5) ja varsinainen isomeerien erotus pitkillä polaarilla kolonneilla (Silar 10C ja SP 2330). Smektisellä nestekide-stationäärifaasilla on myös pystytty hyvin selektiiviseen isomeerierotukseen.<sup>178</sup>

PCDD/F-määrittämisissä 17 myrkyllisintä 2,3,7,8-substituoitua kongeneeria tulee kyetä erottamaan ja määrittämään muiden kongeneerien joukosta. Vaikeimmin erottuvat eniten isomeereja sisältävät TCDF- ja PnCDF-homologit. Kaikki 2,3,7,8-substituoituneet

PCDD-yhdisteet pystytään erottamaan esim. Silar 10C ja SP 2330 kolonneilla HRGC-tekniikalla. Vaikeutena ovat kuitenkin yhdessä tai myöhemmin eluoituvat furaaniparit 2,3,4,8- ja 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,4,8- ja 1,2,3,7,8-PnCDF sekä 1,2,3,4,7,8- ja 1,2,3,4,7,9-HxCDF.<sup>158-159</sup> Ongelma poistuu monidimensionaalisella kaasukromatografialla ja kaikki 2,3,7,8-substituoituneet PCDD/F-kongeneerit voidaan erottaa käyttämällä sekä poolitonta että poolista kolonnia samanaikaisesti.

PCDD/F-kongeneerien tunnistus tapahtuu vertaamalla isomeerin ja referenssiyhdisteiden retentioaikoja keskenään. Retentioajat ja eluaatiolämpötilat riippuvat ajo-olosuhteista, kolonnista (stationäärifaasi, läpimitta ja pituus) ja voivat vaihdella jopa samoissa ajo-olosuhteissa identtisten kolonnien välillä. Taulukossa 42 on esitetty tyypillinen PCDD/F-yhdisteiden kaasukromatografinen ajo-ohjelma ja homologien eluoitumislämpötilat (järjestys).

Taulukko 42. PCDD/F-yhdisteiden eluoitumislämpötilat tyypillisillä HRGC-kolonneilla.<sup>11</sup>

Homologi	Eluoitumislämpötila <sup>a</sup> (°C)	
	25 m SE-54	55 m Silar 10C
TCDD/TCDF	203–212	203–225
PnCDD/PnCDF	215–224	214–234
HxCDD/HxCDF	229–236	226–246
HpCDD/HpCDF	245–248	241–250
OCDD/OCDF	260	259–260

<sup>a</sup> Lämpötilaohjelma: 80 °C 2 min; 20 °C/min → 180 °C; 5 °C/min → 260 °C ja 2 °C/min → 260 °C Silar 10C.

Näytteen syöttäminen kolonniin tehdään tavallisesti suorainjektiolla (splitless) tai harvemmin kolonni-injektiolla (on-column). Suorainjektiossa kolonnin alkulämpötila on säädetty 20–30 °C alemmaksi kuin liuottimen kiehumispiste tehokkaan liuotinefektin aikaansaamiseksi. Ohivirtausventtiili pidetään suljettuna 30–60 s ja liuotin höyrystetään nopeasti pois. Korkealla kiehuvien OCDD/F-yhdisteiden siirtymistehokkuus kolonniin voi olla jopa alle 50 % kun se muilla on 90–95 %. Suoraan kolonniin injektoinnissa lämpötila pidetään hiukan liuottimen kiehumispistettä alempana. Tekniikalla voidaan analysoida hyvin pieniä pitoisuuksia tarkasti, mutta haittapuolena on haihtumattomien yhdisteiden aiheuttama kontaminaatio ja siten usein tarvittava kolonnin vaihto, jota tosin voidaan harventaa käyttämällä ns. retention gap -esikolonneja.

Silikakapillaarikolonne voidaan liittää suoraan massaspektrometriin päästään, mutta lasikapillaarikolonne tarvitsee deaktivoitua silikakapillaarijatkeen. Vaikka on olemassa erilaisia välikappaleita näytteiden jakamiseksi, niin suurin osa analytiikasta perustuu koko näyttemäärän johtamiseen massaspektrometrin ionisaatiokammioon.

Massaspektrometri soveltuu erinomaisesti kloorattujen yhdisteiden identifointiin ja kvantisointiin hyvin pienistä näytekonsentraatioista. Näyte ionisoidaan massaspektrometrissa ja syntyneet massa/varaus- l. m/e-arvoltaan toisistaan poikkeavat molekyylipilkkoutumistuotteet erotetaan analysaattorissa. Yhdisteistä voidaan tuottaa kokonainen massaspekttri ajamalla koko massa-akseli, mutta tavallisesti seurataan vain yhtä tai vuorotellen muutamaa m/e-arvoa. Tällä SIM-tekniikalla herkkyys paranee huomattavasti. Kloori-isotoopit, <sup>35</sup>Cl ja <sup>37</sup>Cl, aiheuttavat kullekin ionille useita spektriviivoja sen isotooppisuhteita vastaten. Näistä intensiteetiltään vahvimmat valitaan SIM-analyysiin (taulukko 43).

Taulukko 43. PCDD/F-yhdisteiden isomeerien lukumäärä, molekyylikaava, moolimassa sekä molekyyli-ionin m/e-arvot ja suhteellinen esiintyminen.<sup>11</sup>

Yhdiste	Isomeerit	Mol.kaava	Moolimassa	m/e-arvot <sup>b</sup>					Suht. esiintyminen					+8
				M <sup>+</sup>	+2	+4	+6	+8	M <sup>+</sup>	+2	+4	+6		
Mono-CDD	2	-	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl	218,0134	<b>218</b>	<b>220</b>				33				
Di-CDD	10	-	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	251,9745	<b>252</b>	<b>254</b>	256			100	65	11		
Tri-CDD	14	-	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	285,9355	<b>286</b>	<b>288</b>	290	292		100	97	32	4	
TCDD	22	1	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	319,8965	<b>320</b>	<b>322</b>	324	326	328	77	100	49	11	1
PnCDD	14	1	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	353,8576	<b>354</b>	<b>356</b>	358	360	362	62	100	65	21	4
HxCDD	10	3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	387,8186	<b>388</b>	<b>390</b>	392	394	396	52	100	81	35	9
HpCDD	2	1	C <sub>12</sub> HO <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	421,7796	422	<b>424</b>	<b>426</b>	428	430	44	100	97	52	17
OCDD	1	1	C <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	455,7406	456	<b>458</b>	<b>460</b>	462	464	35	89	100	64	26
Mono-CDF	4	-	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> OCl	202,0185	<b>202</b>	<b>202</b>	100			100	33			
Di-CDF	16	-	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub>	235,9795	<b>236</b>	<b>238</b>	240			100	65	11		
Tri-CDF	28	-	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> OCl <sub>3</sub>	269,9406	<b>270</b>	<b>272</b>	274	276		100	97	32	4	
TCDF	38	1	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> OCl <sub>4</sub>	303,9016	<b>304</b>	<b>306</b>	308	310	312	78	100	49	11	1
PnCDF	28	2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> OCl <sub>5</sub>	337,8626	<b>338</b>	<b>340</b>	342	344	346	62	100	65	21	3
HxCDF	16	4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	371,8237	<b>372</b>	<b>374</b>	376	378	380	52	100	81	35	8
HpCDF	4	1	C <sub>12</sub> HOCl <sub>7</sub>	405,7847	406	<b>408</b>	<b>410</b>	412	414	45	100	97	52	17
OCDF	1	1	C <sub>12</sub> OCl <sub>8</sub>	439,7457	<b>440</b>	<b>442</b>	<b>444</b>	446					35	26

<sup>a</sup> Tox=2,3,7,8-kloorisubstituoituneet<sup>b</sup> Lihavoituja ioneja käytetään yleisesti SIM-tekniikassa

Matalan erotuskyvyn massaspektrometri (LRMS) on yleensä kvadrupolilaitteisto ja korkean erotuskyvyn (HRMS) laitteisto on kaksoisfokusoiva ja koostuu elektrostaattisesta ja magneettisesta analysaattorista. Liittämällä kaksi massaspektrometria sarjaan (MS-MS) voidaan selektiivisyyttä entisestään parantaa.<sup>179</sup> Ensimmäisen massaspektrometrin ionisointikammiossa syntyneistä ja erottuneista ioneista voidaan valita halutut jatkopilkkomista ja analysointia varten. PCDD/F-yhdisteiden ionisointi tapahtuu yleisesti elektronipommituksella (taulukko 44). Kemiallista ionisointia käytetään harvemmin. Negatiivisella kemiallisella ionisoinnilla (NCI) päästään erittäin hyvään herkkyyteen korkeasti klooratuilla PCDD/F-kongeneereilla. Ionisointikaasuna käytetään tavallisesti metaania ja syntyvät ionit ovat M<sup>-</sup> ja M<sup>-</sup>-Cl.

Taulukko 44. PCDD/F-kongeneerien EI-massaspektri.<sup>11</sup>

Ioni	PCDD	PCDF	Ioni	PCDD	PCDF
M <sup>+</sup>	S	S	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	W-(70)	W-(70)
M <sup>+</sup> -COCl	M-(63)	M-(63)	M <sup>+</sup> -COCl <sub>2</sub>	W-(98)	W-(98)
M <sup>+</sup> -COCl-Cl <sub>2</sub>	-	M-(133)	M <sup>2+</sup>	M	M
M <sup>+</sup> -2COCl	M-(126)	-	M <sup>2+</sup> -Cl <sub>2</sub>	W	W
M <sup>+</sup> -Cl	W-(35)	W-(35)	C <sub>6</sub> H <sub>4-n</sub> <sup>+</sup>	M	-

Piikkien intensiteetti: S=voimakas; M=keskivahva; W=heikko. Sulkeissa molekyyli-ionin (M<sup>+</sup>) massamenetys

n=isäntämolekyylin kloorilukumäärä

Kongeneerien identifiointi I. kvalitatiivinen analyysi perustuu näytteen ja vertailuaineen isomeerien retentioaikojen vertaamiseen. Lisäksi mm. isotooppisuhteiden ja signaalien intensiteettien tulee olla "hyväksyttyjä".<sup>180-182</sup> Kvantitatiivisessa analyysissä analysoitavien isomeerien vasteita verrataan tunnetuilla standardeilla saatuihin vasteisiin. Näyte- ja kalibraatioliuosten suhteelliset vasteet saadaan käyttämällä tietty määrä sisäistä standardia näyte- ja kalibraatioliuoksissa. Sisäiset standardiliuokset sisältävät pysyviä isotoop-

pileimattuja PCDD/F-yhdisteitä ( $^{37}\text{Cl}$ ). Isotooppileimatut surrokaattiyhdisteet ( $^{13}\text{C}$ ) lisätään näytteeseen ennen uutto- ja puhdistusvaiheita. Koska ne käyttäytyvät samoin kuin leimaamattomat yhdisteet, niiden avulla voidaan määrittää saannot ja pystytään korjaamaan automaattisesti häviöt. Nykyisin standardiliuoksia on hyvin saatavilla, mutta ne ovat edelleen varsin kalliita. Aikaisemmin standardien saatavuus rajoitti tutkimuksia ja mm. PnCDD/F- ja HpCDD/F-homologioiden responssitekijät arvioitiin naapurihomologioiden avulla. Usein isomeerien vasteena käytettiin homologille saatua vastetta.

PCDD/F-yhdisteitä analysoivassa laboratoriossa laadunvarmistuksen tulee olla korkeaa tasoa. Kontaminaatio on pyrittävä eliminoimaan. Uutto- ja puhdistusmenetelmien sekä laitteistojen toimivuus tulee olla varmistettu. Laboratorion sisäisen laadunvalvonnan lisäksi osallistuminen laboratorioiden välisiin vertailuihin on välttämätöntä. Laadunvarmistuksen peruseriaatteita näytteen käsittelystä tulosten dokumentointiin on yksityiskohtaisesti esitetty Chiun ja Rappen artikkeleissa.<sup>180, 182</sup>

## 9.5 Analyysipalvelut Suomessa

Suomessa PCDD/F-yhdisteitä pystyvät analysoimaan:

Helsingin yliopiston laitekeskus, puh. (90) 191 3533/Räisänen

Jyväskylän yliopisto, puh. (941) 601 211/Paasivirta

Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskus,  
puh. (941) 603 840/Alainen tai Mäntykoski

Keskuslaboratorio, puh. (90) 4371 204/Talka

Kuopion kansanterveyslaitos, puh. (971) 201 346/Vartiainen

Helsingin yliopiston soveltavan kemian mikrobiologian laitos,  
puh. (90) 7085 295/Salkinoja-Salonen

Työterveyslaitos, puh. (90) 47471/Hesso

VTT, kemian laboratorio, puh. (90) 4561/Sandell tai Kiviranta

Helsingin yliopiston laitekeskus on analysoinut PCDD/F-yhdisteitä pitkään. Laboratoriolla on korkean erotuskyvyn laitteisto ja mm. WHO/EURO-sertifikaatti kalanäytteiden analysoinnissa. Analytiikka on joustavaa ja kiireellisissä tapauksissa analyysit tehdään hyvin lyhyellä varoitusaajalla. Jyväskylän yliopistolla on korkean erotuskyvyn laitteisto, jolla tehdään väitöskirjatutkimuksia. Jyväskylän ympäristöntutkimuskeskus tekee palveluanalytiikkaa matalan erotuskyvyn laitteistolla, jonka taso riittää yleensä ympäristöanalytiikkaan. Keskuslaboratorio on keskittynyt puuteollisuuden palvelemiseen, mutta myös ympäristönäytteiden analysointi korkean erotuskyvyn laitteistolla on mahdollista, kun siitä etukäteen sovitaan. Kuopion kansanterveyslaitos tekee palveluanalytiikkaa korkean erotuskyvyn laitteistolla. Laboratoriolla on WHO/EURO-sertifikaatti kalanäytteiden sekä BCR-sertifikaatti (EY) lehmänmaidon PCDD/F-analytiikassa. Helsingin yliopiston soveltavan kemian mikrobiologian laitoksella on matalan erotuskyvyn laitteisto, jolla voidaan tehdä riittävää dioksiinien ympäristöanalytiikkaa panostamalla puhdistustekniikoihin. Työterveyslaitoksella on tällä hetkellä maan paras laitteisto, jossa koko

analytiikka on täysin tietokoneen ohjaamaa. Laitos suorittaa palveluanalytiikkaa ja siellä voidaan tehdä analyyskejä mm. vaikeista biologisista matriiseista.

## 10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Eräät polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit ovat erittäin myrkyllisiä ja pysyviä. Ympäristöstä saamamme määrä on jatkuvassa kasvussa ja on esimerkiksi Saksassa liki 30 % hyväksytystä enimmäispäiväsaannista. Monissa maissa on tällä hetkellä meneillään useita "dioksiiniohjelmia", joissa tavoitteina ovat päästölähteiden selvittäminen, raja-arvojen asettaminen ja puhdistusmenetelmien kehittäminen. Suomessa PCDD/F-yhdisteitä on analysoitu lähinnä selluteollisuudessa ja jätteen polttolaitosten tarkkailujen yhteydessä. Elintarvikkeiden ja biologisten näytteiden PCDD/F-pitoisuuksia on myös tutkittu. Suomen tulisi välittömästi aloittaa oma "dioksiiniohjelma".

Kaiken kaikkiaan Suomen PCDD/F-päästöistä tiedetään hyvin vähän. Ulkomaisten tutkimusten perusteella voidaan olettaa, että tärkeimmät päästölähteet olisivat kaatopaikkakapalot, metalli-, kloorialkali- ja tekstiiliteollisuus sekä moottoriajoneuvoliikenne. Sahateollisuudesta kloorifenolien kautta maaperään joutuneet PCDD/F-yhdisteet aiheuttavat ongelman, johon meillä ei ole kiinnitetty tarpeeksi huomiota. Usein keskitytään ainoastaan kloorifenoliongelmaan. Toisaalta kloorifenolien kompostoitumista seurataan vain niiden kannalta ja tuloksena saattaa olla ongelmajätettä PCDD/F-yhdisteiden konsentroituessa kompostimassaan.

Kaatopaikkakapaloja tulisi uusien kaatopaikkamääräysten avulla voida pienentää ja hallita huomattavasti. Polttotekniikan ja polttokaasujen puhdistustekniikan jatkuvasti kehittyessä tulisi lupaehtoja edelleen tiukentaa esimerkiksi kohti saksalaista tavoitearvoa. Toksisuusekvivalentit tulisi ilmoittaa kansainvälisinä yksikköinä eikä polttolaitoksia polttojakauman perusteella suosivalla Eadon-järjestelmällä. Saastuneille maille ollaan Suomessa parhaillaan asettamassa PCDD/F-raja-arvoja. Suomessa tulisi myös ilmalle, lietteelle ja teknisille tuotteille määrittää PCDD/F-raja-arvot.

Suomessa PCDD/F-yhdisteillä saastuneet maat on yleensä ehdotettu käsiteltäväksi Ekokemillä tai eristettäväksi betoniin. Käsittelymenetelmät ovat kuitenkin viiden viime vuoden aikana selvästi kehittyneet ja esimerkiksi valkohomesienellä pystytään hajottamaan sekä dioksiinit että kloorifenolit olosuhteissamme. Betonointi ei ole suositeltava eristysmenetelmä. PCDD/F-yhdisteiden hävittäminen rumpu-uuni-poltolla on kallista ja muiden menetelmien soveltuvuutta olosuhteissamme tulisi alkaa selvittää.

PCDD/F-analytiikka on kallista. Hinta ja analytiikan laatutaso ovat jarruttaneet yhdisteiden analysointia. Analytiikka alkaa Suomessa olla jo hyvää tasoa. Analytiikkaa tulee kuitenkin jatkossa kehittää ja laadunvalvontaan, sisältäen näytteen oton, tulee kiinnittää erityistä huomiota. Analyysituloksissa tulee ehdottomasti näkyä näytteen käsittelyvaiheet ja kongeneerien saannot. Toksisuusekvivalentit tulisi ilmoittaa I-TEQ-järjestelmässä.



## KIRJALLISUUS

1. Räisänen, S. ja Salkinoja-Salonen, M. 1983. Klooratuista dioksiineista ja furaaneista. *Kemia* n:o 11, s. 903–908.
2. Tirkkonen, T. ja Laukkarinen A. 1988. Suomen dioksiinipäästöt ja mittaustekniikan taso. Ympäristöministeriö Sarja D n:o 49.
3. Aalto, J. 1992. Selvitys yhdyskuntien jätevedenpuhdistamolietteliden haitallisista orgaanisista yhdisteistä. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja 358.
4. Henck, J.W. ym. 1981. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* Vol. 59, s. 405.
5. Rappe, C. 1993. Sources of exposure, environmental concentrations and exposure assessment of PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, Vol. 27, s. 211–225.
6. Lexén, K. ym. 1993. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analyzed within the Swedish dioxin survey. *Chemosphere*, Vol. 27, s. 163–170.
- 7a. Hutzinger, O. ym. 1985. Sources and fate of PCDDs and PCDFs: an overview. *Chemosphere*, Vol. 14, s. 581–600.
- 7b. Hutzinger, O. ja Friedler, H. 1989. Sources and emissions of PCDD/PCDF. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 23–32.
8. Rappe, C. 1992. Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction. Reactions, levels, patterns, profiles and trends. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 41–44.
9. Öberg, L.G. ja Rappe, C. 1992. Biochemical formation of PCDD/Fs from chlorophenols. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 49–52.
10. Rappe, C. ym. 1987. Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Sources, levels and isomeric pattern in various matrices. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1603–1618.
11. IARC scientific publications No. 108. 1991. Environmental carcinogens. Methods of analysis and exposure measurement. Vol. 11, polychlorinated dioxins and dibenzofurans.
12. Christmann, W. ym. 1989. PCDD/PCDF and chlorinated phenols in wood preserving formulations for household use. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 861–865.
13. Mroueh, U.M. 1992. Vaarallisten aineiden päästöt. VTT:n tiedote 1414.
14. Tashiro, C. ym. 1990. Preliminary report: dioxins and furans in prescribed burns. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1533–1536.
15. Paasivirta, J. Sources and environmental fate of polychlorinated aromatic compounds (PCAs) including dioxins. S. 1–31.
16. Kitunen, V. 1990. The use and formation of CPs, PCPPs and PCDDs/PCDFs in mechanical and chemical wood processing industries. Academic dissertation, Helsinki, Hakapaino.



17. Paasivirta, J. 1987. Torjunta-ainekemia. Otakustantamo.
18. Paasivirta, J. 1984. PHA-yhdisteet luonnonympäristössä. Kemia, Vol. 6, s. 452–457.
19. Brew, W.P. ym. 1959. J. Assoc. Off. Agric. Chem. 42, s. 120.
20. Cantrell, J.S. ym. 1969. J. Acta Crystallogr. B25, s. 150.
21. Luotamo, M. 1991. Altisteet työssä 17. Polyklooratut bifenyylit (PCB). Työterveyslaitos, Helsinki, Työsuojelurahasto.
22. Luotamo, M. 1993. Polyklooratut bifenyylit – altistumisen arviointi. Kemia, Vol. 20, s. 616–618.
23. Rappe, C. ym. 1989. Levels, trends and patterns of PCDDs and PCDFs in Scandinavian Environmental samples. Chemosphere, Vol. 18, s. 651–658.
24. Puustinen, H. ym. 1989. Sairaaloiden jätteenpoltto. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Tiedotteita 1021.
25. Dioxin. Remissupplaga, Sverige 1987, Naturvårdsverkets dioxinarbetsgrupp.
26. Thoma, H. 1988. TCDD-emissions from combustion. Chemosphere Vol. 17, s. 1369–1379.
27. Haag, R. ym. 1992. Messungen der PCDD/F-Emissionen von Hausheizungen. Wasser, Luft&Boden, Vol. 6, s. 40–41.
28. Jager, J. ym. 1992. Dioxin- und Furan-Emissionen in Berlin – eine Hochrechnung. Staub-Reinhaltung der Luft. 52, s. 99–106.
29. Thomson, T.S. ym. 1990. Formation and emission of PCDDs/PCDFs in the petroleum refining industry. Chemosphere, Vol. 20, s. 1525–1532.
30. Neste Oy. 1992. Öljyistä muoveihin, s. 79–81.
31. MISA. Science Applications International Corporation. 1992. Best available technology for the Ontario petroleum refining industry.
32. Rappe, C. ym. 1991. Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. Chemosphere, Vol. 23, s. 1629–1636.
33. Greenpeace. 1993. Dioksiinitehtaat: dioksiinien ja muiden orgaanisten klooriyhdisteiden synnystä ja päästöistä PVC:n tuotantoketjussa. Greenpeace International, Amsterdam.
34. Rappe, C. ym. 1989. Formation of PCDDs and PCDFs by the chlorination of water. Chemosphere, Vol. 19, s. 1875–1880.
35. Heindl, A. ja Hutzinger, O. 1986. Search for industrial sources of PCDD/PCDFs: II. Metal chlorides. Chemosphere, Vol. 15, s. 653–658.
36. Tysklind, M. ym. 1989. PCDD and PCDF emissions from scrap metal melting processes at a steel mill. Chemosphere, Vol. 19, s. 705–710.

37. Boström, C.-Å. ja Lindberg, M. 1988. Skrotsmältning i ljusbågsugn. Swedish Environmental Research Institute, IVL B894.
38. Öberg, T. ja Allhammar, G. 1989. Chlorinated aromatics from metallurgical industries – process factors influencing production and emissions. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 711–716.
39. Hagenmaier, H. ym. 1987. Problems associated with the measurement of PCDD and PCDF emissions from waste incineration plants. *Waste Management & Research*, Vol. 5, s. 239–250.
40. Hise, R.G. ja Wright, B.T. 1990. Formation of chlorinated dioxins and furans from lignin and lignin model compounds. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1723–1730.
41. Hrutfiord, B.F. ja Negri, A.R. 1992. Dioxin sources and mechanisms during pulp bleaching. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 53–56.
42. Amendola, G. ym. 1989. The occurrence and fate of PCDDs and PCDFs in five bleached kraft pulp and paper mills. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1181–1188.
43. Whittemore, R.C. ym. 1990. USEPA/paper industry cooperative dioxin study: the 104 mill study. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1625–1632.
44. Clement, R.E. ym. 1989. Chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1189–1197.
45. Whittemore, R.C. ym. 1990. A study of the variability of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF in bleached kraft mill pulps, sludges and treated wastewaters. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1633–1640.
46. Fouguet, A. ym. 1990. Investigation for presence of chlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in bleaching processes from pulp and paper industries. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1707–1714.
47. Rappe, C. ym. 1990. Levels of PCDDs and PCDFs in products and effluent from the Swedish pulp and paper industry and chloralkaliprocess. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1701–1706.
48. Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto. 1992. Avain Suomen metsäteollisuuteen.
49. Energi ur avfall. Statens energiverk 1986:6, Stockholm 1986.
50. EPA. 1987. National dioxin study tier 4 – combustion sources. Project summary report, EPA-450/4-84-014g, USA.
51. Paasivirta, J. ym. 1993. Estimation of the environmental hazard of organochlorines in pulp mill biosludge used as soil fertilizer. *Chemosphere*, Vol. 27, s. 447–454.
52. Someshwar, A.V. ym. 1990. The effects of sludge burning on the PCDD/PCDF content of ashes from pulp and paper mill hot fuel boilers. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 1715–1722.
53. Mäntykoski, K. ym. 1989. Combustion products of biosludge from pulp mill. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 413–416.
54. Salkinoja-Salonen, M. 1993. Saastuneiden maiden vaikutukset ja niiden saneerausvaihtoehdot. EKOKEM-seminaari.

55. Remmers, J. ym. 1992. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination in chloranil and carbazole violet. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 1505–1508.
56. Towara, J. ym. 1992. PCDD/F in distillation residues from dry cleaners. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 1509–1516.
57. Marklund, S. ym. 1990. Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 553–561.
58. Rotard, W. ym. 1987. Occurrence of PCDD and PCDF in motor oils, refined oils and contaminated soils. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1847–1849.
59. Ballschmitter, K. ym. 1986. Automobile exhausts versus municipal-waste incineration as sources of the polychloro-di-benzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the Environment. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 901–915.
60. Oehme, M. ym. 1991. Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by tunnel experiment. *Chemosphere*, Vol. 23, s. 1699–1709.
61. Hagenmaier, H. ym. 1986. PCDDs and PCDFs in sewage sludge, river and lake sediments from south west Germany. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 1421–1428.
62. Rappe, C. ym. 1989. Analyses of PCDDs and PCDFs in sludge and water samples. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 13–20.
63. Rappe, C. ja Andersson, R. 1992. Analyses of PCDDs and PCDFs in waste water from dish washers and washing machines. *Dioxin '92. Organohalogen Compounds*, Vol. 9, s. 191–194.
64. Rappe, C. ja Andersson, R. Levels of PCDDs and PCDFs in human feces. *Ibid.*, s. 195–198.
65. Marklund, S. ym. 1989. Emissions of PCDDs and PCDFs from a PVC-fire in Holmsund, Sweden. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1031–1038.
66. Clement, R. ym. 1985. *Chemosphere*, Vol. 14, s. 815–819.
67. Nestrick, T. ja Lamparski L. 1983, *Chemosphere*, Vol. 12, s. 617–626.
68. Viatek Tapiola. 1993. Kaatopaikkapalon ympäristöpäästö. Esiselvitys.
69. Bergström, J. ja Björner, B. 1992. Dioxiner och bränder vid avfallsupplag. Miljökonsulterna i Studvik Ab. Stiftelsen reforsk. FoU nr 68.
70. Tuomisto J. 1989. Dioksiinien riskit. *Emissio*, Vol. 2, s. 28–30.
71. Riihimäki, V. ym. 1982. Mortality of 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid herbicide applicators in Finland. *Scand. J. Work Environ. Health*, Vol. 8, s. 37–42.
72. Kutz, F. ym. 1990. The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 751–757.

73. Safe, S. 1992. Development, validation and limitations of toxic equivalency factors. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 61–64.
74. Paasivirta, J. 1988. Dioksiiniruletti pyörä. *Kemia*, Vol. 15, s. 50–53.
75. Neubert, D. ym. 1992. TCDD–toxicity equivalencies for PCDD/ PCDF congeners: prerequisites and limitations. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 65–70.
76. Neubert, D. 1991. Peculiarities of the toxicity of polyhalogenated dibenzo–p–dioxins and dibenzofurans in animals and man. *Chemosphere*, Vol. 23, s. 1869–1893.
77. Pitea, D. ym. 1993. Estimation of the toxicity equivalencies of PCDD/PCDF mixtures from combustion sources when specific congener information is lacking: preliminary results. *Chemosphere*, Vol. 26, s. 1419–1427.
78. Birmingham, B. 1990. Application of the international toxicity equivalency factor scheme to PCDD/PCDF mixtures lacking isomer specific information. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 815–820.
79. Paasivirta, J. 1990. Orgaanisten klooriyhdisteiden ympäristömerkitys vesiekosysteemeissä. *Kemia*, Vol. 17, s. 34–38.
80. Vartiainen, T. 1992. Dioksiinien vertailuarvot Suomessa ja saanti peruselintarvikkeista. *Ympäristö ja terveys*, N:o 6, 7, s. 406–412.
81. EPA. 1985a. Health assessment document for polychlorinated dibenzo–p–dioxins. EPA–600/8–84–014F, USA.
82. Travis, C. ja Hattemer–Frey, H. 1991. Human exposure to dioxin. *The Science of the Total Environment*, Vol. 104, s. 97–127.
83. CARB. 1988. Ambient concentrations of PCDDs/PCDFs in the South Coast Air Basin. A6–100–32.
84. Christmann, W. ym. 1989. Determination of PCDD/PCDF in ambient air. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 521–526.
85. Rappe, C. ym. 1988. Identification and quantification of PCDDs and PCDFs in urban air. *Chemosphere*, Vol. 17, s. 3–20.
86. Buck, M. ja Kirchmer, P. 1986. Emission measurements of polychlorinated dibenzo–p–dioxins and dibenzofurans in the North Rhein–Westphalen State. LIS–Berichte Nr. 62, D–4300, Essen 1, BDR.
87. Edgerton, S. ym. 1989. Ambient air concentrations of polychlorinated dibenzo–p–dioxins and dibenzofurans in Ohio: sources and health risk assessment. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1713–1730.
88. Bingham, A. ym. 1989. Determination of PCDDs and PCDFs in car exhaust. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 669–673.
89. Smith, R. ym. 1989. Ambient air and incinerator testing for chlorinated dibenzofurans and dioxins by low resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 585–592.

90. Eitzer, B. ja Hites, R. 1989. Dioxins and furans in the ambient atmosphere: a baseline study. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 593–598.
91. Rappe, C. ja Kjeller, L-O. 1987. PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particulates, sediments and soils. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1775–1780.
92. Creaser, C. ym. 1989. Survey of background levels of PCDDs & PCDFS in UK soils. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 767–776.
93. Nestrick, T. ym. 1986. Perspectives of a large scale environmental survey for chlorinated dioxins: overview and soil data. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 1453–1460.
94. Beck, H. ym. 1987. Levels of PCDDs and PCDFs in samples of human origin and food in the Federal Republic of Germany. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1977–1982.
95. Fürst, P. ja Groebel, W. 1990. Levels of PCDDs and PCDFs in foodstuffs from the Federal Republic of Germany. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 787–792.
96. Startin, J. ym. 1989. Survey of the background levels of PCDDs and PCDFs in UK vegetation. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 531–534.
97. Travis, C. ja Hattemer-Frey, H. 1987. Human exposure to 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 2331–2342.
98. Mathar, W. ym. 1989. Influence of different regional emissions and cardboard containers on levels of PCDD, PCDF, and related compounds in cow milk. *Proc. Ninth Int. Symp. Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Toronto.
99. Vartiainen, T. ja Hallikainen, A. 1993. Polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzofuran (PCDD/F) levels in cow milk samples, egg samples and meat in Finland. *Julkaisemat.*
100. Beck, H. ym. 1989. PCDD and PCDF body burden from food intake in the Federal Republic of Germany. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 587–592.
101. Hattemer-Frey, H. ja Travis, C. 1989. Pentachlorophenol: environmental partitioning and human exposure. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 18, s. 482–489.
102. Travis, C. ym. 1986. Assessment of inhalation and ingestion population exposures from incinerated hazardous wastes. *Environ. Int.*, Vol. 12, s. 553–540.
103. Bidleman, T. 1988. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, s. 361–367.
104. Travis, C. ja Arms, A. 1988. Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, s. 271–274.
105. Travis, C. ja Hattemer-Frey. 1988. Uptake of organics by aerial plant parts: a call for research. *Chemosphere*, Vol. 17, s. 277–283.
106. Travis, C. ja Hattemer-Frey. 1990. TCDD contamination of fish and the potential for human exposure. *Environ. Int.*, Vol. 16, s. 155–162.
107. Rappe, C. ym. 1987. Polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins and other chlorinated contaminants in cow milk from various locations in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, s. 964–970.

108. EPA. 1987. The national dioxin study. Tiers 3,4,5 and 7. EPA-440/4-87-003, USA.
109. Startin, J. ym. 1990. Surveillance of British foods for PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, Vol. 20, s. 793-798.
110. OME. 1988. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans and other organochlorine contaminants in food. Ontario Ministry of the Environment, Canada.
111. Jones, P. ym. 1993. The global exposure of man to dioxins: A perspective on industrial waste incineration. *Chemosphere*, Vol. 26, s. 1491-1497.
112. Ono, M. ym. 1987. Daily intake of PCDDs and PCDFs by Japanese through food. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1823-1828.
113. Theelen, R. 1991. Modelling of human exposure to TCDD and I-TEQ in the Netherlands: background and occupational. In: Gallo, M. ym. Biological basis for risk assesment of dioxins and related compounds. Banbury Report No. 35, s. 277.
114. HMSO. 1992. Dioxins in food. Food surveillance paper No. 31. Her Majesty's Stationary Office, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London.
115. Hattemer-Frey, H. ja Travis, C. 1990. Characterizing the extent of human exposure to PCDDs and PCDFs emitted from municipal solid waste incinerators. In: Travis, C. ja Hattemer-Frey, H. Municipal waste incineration and human health.
116. Safe, S. 1989. Risk assesment of PCDDs and PCDFs based on in vitro and in vivo bioassays. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 609-613.
117. EPA. 1985. Health assessment document for polychlorinated dibenzo-p-dioxins. EPA-600/8-84/014F, USA.
118. EPA. 1986. Superfund public health evaluation manual. Prepared by ICF for the U.S. EPA.
119. EPA. 1985. Dioxin transport from contaminated sites to exposure locations: a methodology for calculating conversion factors. EPA-600/8-85-012, USA.
120. Heida, H. 1989. Risk assessment and selection of remedial action alternatives. The Volger-meerpolder case study. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 615-622.
121. Nordisk dioxinrisk bedömning. 1988. Miljörapport 7. Nord.
122. Birmingham, B. ym. 1989. PCDD/PCDF multimedia exposure analysis for the Canadian population: detailed exposure estimation. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 637-642.
123. Krueger, N. ym. 1990. Pre- and postnatal induction of monooxygenases by 2,3,7,8-TCDD in rats and monkeys measured with the <sup>14</sup>C-caffeine CO<sub>2</sub>-breath-test. *Eur. J. Pediatr.* Vol. 149, s. 373.
124. De Caprio, A. ym. 1986. Subchronic oral toxicity of 2,3,7,8 tetrachloro-dibenzo-p-dioxin in the guinea-pig: comparisons with a PCB-containing transformer fluid pyrolysate. *Fundam. Appl. Toxicol.*, Vol. 6, s. 454.
125. Kociba, R. ym. 1978. Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 6, s. 279.

126. Vos, J. ym. 1973. Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the immune system of laboratory animals. *Environ. Health Perspect.*, Vol. 5, s. 149.
127. Murray, F. ym. 1979. Three-generation reproduction study of rats given 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD) in the diet. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 50, s. 241.
128. Bowman, R. ym. 1989. Chronic dietary intake of 2,3,7,8-TCDD at 5 or 25 ppt in the monkey: TCDD kinetics and dose-effect estimate of reproductive toxicity. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 243.
129. Brown, W. 1991. Implications of the reexamination of the liver sections from the TCDD chronic rat bioassay. In: Gallo, M. ym. *Bankbury Report 35. Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds*, s. 13.
130. Byard, J. 1987. The toxicological significance of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds in human adipose tissue. *J. Tox. Env. Health*, Vol. 22, s. 381.
131. Scheuplein, R. 1991. Statement on the outcome of the Banburg Conference "Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds". In: *Generic media package of "The Chlorine Institute"*.
132. van der Heijden, C. 1991. Statement on the outcome of the Banbury Conference "Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds. In: *Generic media package of the Chlorine Institute"*.
133. Bonvalot, Y. ym. 1989. Uncertainty in quantitative carcinogenic risk assessment procedures for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 623-628.
134. Prinz, B. ym. 1993. Standards and guidelines for PCDD/PCDF – an integrated approach with special respect to the control of ambient air pollution. *Chemosphere*, Vol. 27, s. 491-500.
135. Schulz, D. 1993. PCDD/PCDF – German policy and measures to protect man and the environment. *Chemosphere*, Vol. 27, s. 501-507.
136. Riss, A. ym. 1990. Comparison of PCDD/PCDF levels in soil, grass, cow's milk, human blood and spruce needles in an area of PCDD/PCDF contamination through emissions from a metal reclamation plant. *Chemosphere*, Vol. 21, s. 1451-1456.
137. Davies, K. ja Hall, C. 1988. Concentrations and dietary intake of selected organochlorines, including PCBs, PCDDs and PCDFs in fresh food composites grown in Ontario, Canada. *Chemosphere*, Vol. 17, s. 263-276.
138. Goldman, L. ym. 1989. Serum, adipose and autopsy tissue PCDD and PCDF levels in people eating dioxin contaminated beef and chicken eggs. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 841-848.
139. Heida, H. 1989. Further development of remedial action strategies for the Volgermeerpolder refuse dumpsite. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1155-1162.
140. Kleopfer, R. 1985. 2,3,7,8-TCDD contamination in Missouri. *Chemosphere*, Vol. 14, s. 739-744.
141. Hazel, R. 1989. Solving dioxin contamination problems in Missouri. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1171-1175.

142. Jeltsch, U. 1990. Saastuneiden maa-alueiden kunnostus. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisu- ja, sarja A, 44.
143. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja, luonnos 23.8.1993, Saastuneiden maa-alueiden jätehuollon järjestäminen, SAMASE-projekti, maajätejaos.
144. Peterson, R. ja Milicic, E. 1992. Chemical treatment of dioxin residues from wastewater processing. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 1565-1568.
145. Aust, S. 1990. Degradation of environmental pollutants by Phanerochaete chrysosporium. *Microbial Ecology*, Vol. 20, s. 197-210.
146. Skinner, J. 1988. Innovative technologies for the treatment of hazardous waste. In: Andersen, L. ja Møller, J. 1988. *Prod. 5th Int. Solid Waste Conf.*, Vol. 1, s. 207-218.
147. desRosiers, P. 1986. Methodologies for materials contaminated with PCDDs and related compounds. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 1513-1528.
148. desRosiers, P. ja Skinner, J. 1989. Advances in dioxin risk management control technologies. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 41-55.
149. Perdek, J. ja Freestone, F. 1989. Trial burn results and future activities of the EPA mobile incinerator. *Chemosphere*, Vol. 19, s. 561-564.
150. Stoddart, T. ym. 1989. Dioxin surrogate trial burn: full scale rotary-kiln incinerator for decontaminating soils containing 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 355-361.
151. Tanaka, M. ym. 1989. Formation and decomposition of dioxins and related compounds in fluidized bed incinerators. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 321-328.
152. Stoddart, T. 1986. Demonstration of innovative remedial action technologies at United States military dioxin contaminated sites. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 1535-1541.
153. Tiernan, T. ym. 1989. Laboratory and field tests to demonstrate the efficacy of KPEG reagent for detoxification of hazardous wastes containing polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) and soils contaminated with such chemical wastes. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 835-841.
154. desRosiers, P. 1989. Chemical detoxification of dioxin-contaminated wastes using potassium polyethylene glycolate. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 343-353.
155. Paulaschek, N. ja Scholz, B. 1987. Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in contaminated water samples using ozone. *Chemosphere*, Vol. 16, s. 1857-1863.
156. Srinivasan, K. ja Fogler, S. 1989. Use of modified clays for the removal and disposal of chlorinated dioxins and other priority pollutants from industrial wastewaters. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 333-342.
157. Buser, H. ja Rappe, C. 1980. High-resolution gas chromatography of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers. *Anal. Chem.*, Vol. 52, s. 2257-2262.



158. Buser, H. ja Rappe, C. 1984. Isomer-specific separation of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, Vol. 56, s. 442-448.
159. Rappe, C. 1984. Analysis of polychlorinated dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, s. 78-90.
160. Baugham, R. ja Meselson, M. 1973. An improved analysis for tetrachlorodibenzo-p-dioxin. In: Blair, E. *Advances in Chemistry*, Ser. 120, Washington, DC, American Chemical Society, s. 92-194.
161. Smith, L. ym. 1984. Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. *Anal. Chem.*, Vol. 56, s. 1830-1842.
162. Lamparski, L. ym. 1979. Determination of part-per-trillion concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fish. *Anal. Chem.*, Vol. 51, s. 1453-1458.
163. WHO/EURO. 1987. PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and Control of Accidental and Environmental Exposures. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.
164. Lebel, G. ym. 1986. Evaluation of XAD-2 resin cartridge for concentration/isolation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and furans from drinking water at parts-per-quadrillion level. In: Rappe, C. ym. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective*, Chelsea, MI Lewis, s. 329-341.
165. Oehme, M. ym. 1986. Quantitative method for the determination of femtogram amounts of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in outdoor air. *Chemosphere*, Vol. 15, s. 607-617.
166. Rappe, C. ym. 1989. Long-range transport of PCDDs and PCDFs on airborne particles. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 1283-1290.
167. Stanley, J. 1984. *Methods of Analysis for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Biological Matrices - Literature Review and Preliminary Recommendations*. EPA 560/5-84-001, USA.
168. Cattabeni, F. ym. 1986. Analytical procedures to detect 2,3,7,8-TCDD at Seveso after the industrial accident of July 10, 1976. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 12, s. 35-52.
169. Kooke, R. ym. 1981. Extraction efficiencies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from fly ash. *Anal. Chem.*, Vol. 53, s. 461-463.
170. Rappe, C. ym. 1983. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and other polynuclear aromatics formed during incineration and polychlorinated biphenyl fires. In: Choudhary, G. ym. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, Boston, MA, Butterworth, s. 99-124.
171. Nygren, M. 1988. Development and validation of a method for determination of PCDDs and PCDFs in human blood plasma. A multivariate comparison of blood and adipose tissue levels between Vietnam veterans and matched controls. *Chemosphere*, Vol. 17, s. 1663-1692.

172. Buser, H. 1977. Determination of 2,3,7,8-tetrachloro-p-dioxin in environmental samples by high-resolution gas chromatography and low resolution mass spectrometry. *Anal. Chem.*, Vol. 49, s. 918-922.
173. Lamparski, L. ja Nestrick, T. 1980. Determination of tetra-, hexa-, hepta- and octachlorodibenzo-p-dioxin isomers in particulate samples at parts per trillion levels. *Anal. Chem.*, Vol. 52, s. 2045-2054.
174. Buser, H. 1975. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in chlorinated phenols by mass fragmentography. *J. Chromatogr.*, Vol. 107, s. 295-310.
175. Marklund, S. ym. 1986. Determination of PCDDs and PCDFs in incineration samples and pyrolytic products. In: Rappe, C. ym. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective*, Chelsea, MI, Lewis, s. 79-92.
176. Thompson, H. ym. 1986. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls at a contaminated multibuilding facility. In: Rappe, C. ym. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective*, Chelsea, MI, Lewis, s. 121-136.
177. Labeza, C. ym. 1986. Automated apparatus for the extraction and enrichment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in human adipose tissue. *Anal. Chem.*, Vol. 58, s. 713-716.
178. Swerev, M. ja Ballschmiter, K. 1987. Isomeric-specific separation of 2,3,7,8-class congeners of polychlorodibenzodioxins and -dibenzofurans on a smectic liquid-crystalline stationary phase in capillary gas chromatography. *J. High Res. Chromatogr. Commun.*, Vol. 10, s. 544-547.
179. Tondeur, Y. ym. 1987. A hybrid HRGC/MS/MS method for the characterization of tetrachlorinated-p-dioxins in environmental samples. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, Vol. 14, s. 449-456.
180. Rappe, C. 1989. Analytical methods and exposure assessment. *Chemosphere*, Vol. 18, s. 17-21.
181. Haglund, P. 1991. Isolation and determination methods for halogenated polycyclic aromatic compounds. Väitöskirja, Sölfjäders Offset AB.
182. Chiu, C. ym. 1992. Internal quality assurance requirements for the analysis of dioxins in environmental samples. *Chemosphere*, Vol. 25, s. 1291-1297.



